

**UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE**

**Faculté des sciences appliquées  
Département de génie mécanique**

**RUPTURE DU MÉLANGE DE POLYMÈRES  
POLYSTYRÈNE/ CAOUTCHOUC ETHYLÈNE  
PROPYLÈNE: MÉCANISMES DE RUPTURE,  
INTERFACES ET MORPHOLOGIE**

**Mémoire de maîtrise es sciences appliquées  
Spécialité: génie mécanique**

---

Stephen ODJE

**Sherbrooke (Québec), CANADA**

**Octobre 1997**

## SOMMAIRE

Les mélanges de polymères représentent un des secteurs qui connaît les progrès les plus rapides de l'industrie du plastique. Les besoins techniques ainsi que les facteurs économiques poussent au développement continu de nouveaux matériaux plastiques. En effet, l'utilisation de mélanges de polymères différents est souvent une méthode plus efficace pour obtenir de nouveaux matériaux que le développement de nouvelles synthèses. Il est donc souvent souhaitable d'améliorer les propriétés des mélanges des polymères connus plutôt que de synthétiser de nouveaux polymères techniques plus sophistiqués.

L'objectif de cette étude, c'est de définir les paramètres du matériau qui gouvernent les performances mécaniques des matériaux organiques multiphasés et d'élaborer de nouveaux matériaux plus performants ayant une résistance à l'impact plus élevée.

À partir des polymères sélectionnés, différentes conditions de mélanges sont réalisées pour produire différentes morphologies. Notons que la principale difficulté rencontrée dans la préparation de mélanges de polymères de qualité est l'immiscibilité c'est à dire (la séparation des phases bien prononcée) quasi-générale des polymères de structure chimique différente. Pour cela, deux types d'agents interfaciaux ( $K_1$  et  $K_2$  avec  $M_{K1} = 174000g$  et  $M_{K2} = 50000 g$ ) seront utilisés pour varier l'adhésion entre les phases. Les concentrations utilisées varient entre 2.5% et 30% et sont basées sur le volume de la phase dispersée. À cause de ce phénomène d'immiscibilité, les mélanges de polymères ont souvent des propriétés inférieures ou au moins intermédiaires à celles de leurs composants. Ainsi, il importe qu'il y ait une bonne interface entre les deux phases, autrement dit à l'interface des polymères.

Dans ce projet, nous avons deux types d'interfaces. Le but, c'est d'étudier la performance de ces interfaces au choc. Une interface est-elle meilleure que l'autre? Est-ce qu'elle l'est à toutes les vitesses et températures?. Car l'on sait qu'à basse température les polymères ont un comportement fragile. Est-ce que les deux interfaces donnent différentes températures de transition fragile-ductile et de combien?. La relation entre la relaxation et la transition fragile-ductile sera aussi abordée.

Les résultats obtenus seront comparés et analysés en s'appuyant sur l'approche de la mécanique de rupture.

Le matériau étudié est un mélange 80PS / 20 EPR / AI (AI = agent interfacial). Les tests de flexion trois points et d'impact Charpy sont réalisés sur des séries d'échantillons (différentes morphologies) préfissurés de 5% à 80% par rapport à la largeur. Chaque série est testée à une température comprise entre  $-40^{\circ}$  et  $90^{\circ}\text{C}$  pour des vitesses de sollicitations allant de 1 mm/mn à 2.5 m/s. Ces tests ont été réalisés sur une machine Instron et sur un appareil d'impact Charpy. Le type de rupture résultant dépend des conditions de test et peut être ductile, semi-ductile ou fragile. Les paramètres de chaque type de rupture sont déduits des modèles appliqués.

Nous avons étudié l'effet des deux agents compatibilisants sur la résistance à l'impact Charpy ainsi qu'en flexion trois points. Les résultats obtenus montrent qu'à la vitesse d'impact (2.5 m/s) et à partir de la concentration de 20%, l'agent interfacial ayant la masse moléculaire faible ( $M_{K2} = 50000\text{g}$ ) améliore de façon significative la résistance à l'impact Charpy.

En flexion trois points (vitesse faible), lorsque la concentration d'agent interfacial augmente, la résistance à la rupture augmente de façon significative tandis que pour l'agent interfacial  $K_1$  ( $M_{K1} = 174000\text{g}$ ), lorsqu'elle augmente, la résistance à la rupture varie peu.

Nous avons constaté durant toute cette étude que l'agent interfacial  $K_1$  à un comportement à la rupture proche du mélange non compatibilisé (NC).

Ces résultats permettent de conclure en ce qui concerne l'agent interfacial  $K_2$  que la résistance à l'impact augmente avec la concentration et qu'une augmentation significative est obtenue à partir de la concentration critique de saturation interfaciale.

Nous avons constaté aussi que les deux mélanges compatibilisés ont différentes températures de transition fragile-ductile et que la phase mineure caoutchouc/éthylène/propylène est responsable de la relaxation moléculaire dans le mélange compatibilisé par l'agent interfacial  $K_2$  tandis que pour le mélange compatibilisé par  $K_1$  ainsi que NC (non compatibilisé), c'est le polystyrène qui est responsable de la relaxation moléculaire.

Les résultats des essais de traction nous ont montré au cours de cette étude que pour ce type de mélange de polymères, les agents interfaciaux ont un effet minimal sur leur comportement en traction.

Quand aux résultats découlant des tests de relaxation, ils confirment l'efficacité du mélange compatibilisé par l'agent interfacial  $K_2$  par rapport à NC et  $K_1$ .



## **REMERCIEMENTS**

Je tiens à remercier chaleureusement mon directeur de recherche, le docteur Toan VU-KHANH. Sa disponibilité, son attention, ses conseils et son aide financière m'ont aidé à mener à terme ce projet.

Je remercie également monsieur Basil FAVIS, Patrick CIGANA, Alain TREMBLAY, Caroline ALBERT pour leur précieuse aide à l'avancement du projet.

J'exprime toute ma gratitude à monsieur Magella TREMBLAY pour son support technique considérable et dont la compétence a favorisé le bon déroulement de cette étude.

## TABLE DES MATIÈRES

Sommaire	i
Remerciements	iv
Table des matières	v
Liste des figures	ix
Liste des tableaux	x
Liste des symboles	xi
<i>Chapitre 1: INTRODUCTION</i>	1
 <i>Chapitre 2: REVUE DE LA LITTÉRATURE</i>	 4
2.1 Introduction	4
2.2 Classification de la rupture sous choc des polymères	5
2.3 Rupture fragile	7
2.3.1 Introduction	7
2.3.2 Application de la MLER	8
2.3.3 État de contrainte plane	10
2.3.4 État de déformation plane	11
2.3.5 Facteur d'intensité de contrainte	11
2.3.6 Taux d'énergie de déformation relâchée	12
2.3.7 Modèle de Turner - Williams	13
2.4 Rupture semi-ductile	17
2.4.1 Introduction	17
2.4.2 Modèle de Vu-Khanh, T et Decharentenay, F.X	17
2.4.3 L'énergie dissipée dans la zone de propagation stable	18
2.4.4 L'énergie dissipée dans la zone de propagation instable	19
2.4.5 L'énergie dissipée dans un mode de rupture combinée	20

2.5 Rupture ductile	21
2.5.1 Généralités	21
2.5.2 Modèle de Vu-Khanh, T	23
2.6 Effets dynamiques	24
2.7 Conditions de stabilité et d'instabilité de rupture	25
2.7.1 Introduction	25
2.7.2 Description de l'instabilité mécanique	26
2.8 Mécanismes de déformation des polymères chargés d'élastomères	30
2.8.1 Généralités	30
2.8.2 Déformation par craquelures	32
2.8.3 Critère de formation des craquelures	32
2.8.4 Déformation par cisaillement	33
2.8.5 Critère de déformation par cisaillement	33
2.8.6 Transition fragile-ductile	34
2.8.7 Méthodes de test de choc	36
2.9 Mélanges de polymères	36
2.9.1 Introduction	36
2.9.2 Morphologie des mélanges de polymères	37
2.9.3 Propriétés mécaniques des mélanges de polymères	37
2.9.4 Rhéologie des mélanges de polymères	40
<i>Chapitre 3: PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES</i>	42
3.1 Introduction	42
3.2 Matériaux utilisés	42
3.3 Conditions opératoires d'extrusion	44
3.4 Conditions opératoires d'injection	44

3.5	Préparation des éprouvettes de tests	46
3.6	Test de traction	47
3.7	Test de flexion trois points et d'impact Charpy	48
3.7.1	Détermination des facteurs de calibration $\phi$ et $\phi_1$	50
3.7.2	Détermination de la transition fragile-ductile ( $T_{B-D}$ )	51
3.7.3	Calcul du temps de rupture	51
3.7.4	Analyse des propriétés viscoélastiques (DMTA)	52
3.8	Test de relaxation	54
3.9	Préparation des échantillons pour l'observation au microscope	55
	<i>Chapitre 4: RÉSULTATS ET DISCUSSION</i>	56
4.1	Introduction	56
4.2	Résultats des tests de traction	56
4.3	Résultats des tests de flexion trois points et d'impact Charpy	58
4.3.1	Impact Charpy à température ambiante à $V = 2.5$ m/s	58
4.3.2	Flexion trois points sur Instron à différentes vitesses et températures	62
4.3.3	Dépendance de la résistance à l'impact sur la concentration de l'agent interfacial	65
4.3.4	Température de transition fragile-ductile $T_{B-D}$	67
4.3.5	Résultats de DMTA	72
4.3.6	Aspect de la surface de rupture	75
4.3.7	Résultats des tests de relaxation sur l'appareil Instron	76
4.3.8	Examen des surfaces de rupture sous le microscope électronique à balayage	78
	CONCLUSIONS	81
Annexe A	Facteur de calibration pour le test Charpy	85
Annexe B	Les courbes des tests de traction	87
Annexe C	Les courbes des modèles appliqués à différents types de rupture en impact Charpy et flexion trois points	90

Annexe D Les courbes de (DMTA) des échantillons K2 30, K1 30, NC	116
Annexe E Courbes des tests de relaxation	120
Annexe F Micrographies des surfaces de rupture	140 a-i
 BIBLIOGRAPHIE	 141

## LISTE DES FIGURES

1.1 :	Énergie absorbée en Impact Charpy par le PA 66 et RTPA 66 pour une plage de températures de test	2
2.1 :	Représentation schématique des courbes Force-déplacement des ruptures fragile et ductile	6
2.2 :	Différents types de rupture du Nylon 66 tenacifié sollicité en impact à différentes	6
2.3 :	Schémas de la flexion trois points (la rupture est fragile)	7
2.4 :	Système de coordonnées autour de l'extrémité de fissure	8
2.5 :	Distribution approximative de la contrainte $\sigma_y$	9
2.6 :	Courbe théorique de charge-déplacement d'un polymère semi-ductile	18
2.7 :	Evolution du taux d'énergie de déformation G en fonction de la longueur de fissure pour différents déplacements	28
2.8 :	Variation de Gc pour la propagation de fissure stable sous les conditions d'instabilité (éprouvette de flexion trois points)	29
2.9 :	Variation de Gc dans le mode de rupture mixte pour les polymères semi-ductiles (éprouvette de flexion trois points)	30
2.10 :	Effet combiné de temps-température sur le mode de rupture	36
3.2 :	Éprouvette de type MI pour le test de traction	47
3.3 :	Dimensions de l'échantillon de flexion trois points	47
3.4 :	Schémas de surfaces fracturées en flexion	50
3.5 :	Courbe de la force en fonction du déplacement pour un essai Impact Charpy	51
3.6 :	Courbe de la force en fonction du déplacement pour un essai de flexion trois points	52
4.1 :	Évolution des différentes énergies de rupture en fonction du pourcentage d'agent interfacial	60
4.2 :	Courbe d'émulsification de l'agent interfacial K2	62
4.3 :	Energies de rupture en flexion trois points en fonction de la température pour NC à $v = 100\text{mm/mn}$	68
4.4 :	Energies de rupture en flexion trois points en fonction de la température pour k1 30 à $v = 100\text{mm/mn}$	68
4.5 :	Energies de rupture en flexion trois points en fonction de la température pour K2 30 à $v = 100\text{mm/mn}$	69
4.6 :	Energies de rupture en impact Charpy en fonction de la température pour NC à $v = 2\text{m/s}$	69
4.7 :	Energies de rupture en impact Charpy en fonction de la température pour K1 30 à $v = 2\text{m/s}$	70
4.8 :	Energies de rupture en impact Charpy en fonction de la température pour K2 30 à $v = 2\text{m/s}$	70

## LISTE DES TABLEAUX

3.1 :	Propriétés caractéristiques des matériaux PS et EPR	43
3.2 :	Propriétés caractéristiques des matériaux	43
3.3 :	Conditions opératoires d'extrusion	45
3.4 :	Conditions de mise en oeuvre du moulage par injection	45
3.5 :	Données sur les vitesses et les températures choisies pour les différents tests de flexion trois points (Instron, Charpy)	49
4.1 :	Allongement à la rupture: traction	57
4.2 :	Charge maximum: traction	58
4.3 :	Energie au point de rupture: traction	58
4.4 :	Résultats des différentes énergies de rupture obtenues en impact Charpy à température ambiante	59
4.5 :	Résultats des différentes énergies de rupture obtenus en flexion trois points à plusieurs vitesses et à température ambiante	64
4.6 :	Résultats des différentes énergies de rupture obtenus en flexion trois points à - 40° C et à v = 100 mm/mn	64
4.7 :	Domaine de température de transition fragile-ductile pour NC, K1 30, K2 30 en flexion trois points et en impact Charpy	71
4.8 :	Températures de transition vitreuse mesurées par DMTA pour NC	72
4.9 :	Températures de transition vitreuse mesurées par DMTA pour K1 30	72
4.10 :	Températures de transition vitreuse mesurées par DMTA pour K2 30	73
4.11 :	Valeurs de LNA et DH / R pour les relaxations moléculaires enregistrées dans NC, K1 30, K2 30	74
4.12 :	Températures de transition correspondant aux fréquences équivalentes	74
4.13 :	Résultats des énergies d'activation obtenues pour NC	76
4.14 :	Résultats des énergies d'activation obtenues pour K1 30	77
4.15 :	Résultats des énergies d'activation obtenues pour K2 30	77
4.16 :	Résultats du volume d'activation obtenus pour l'échantillon NC	77
4.17 :	Résultats du volume d'activation obtenus pour l'échantillon K1 30	78
4.18 :	Résultats du volume d'activation obtenus pour l'échantillon K2 30	78

## LISTE DES SYMBOLES

$T_g$ :	Température de transition vitreuse
$T_a$ :	Module de déchirement tiré du modèle de Vu-Khanh T.
$\sigma_{ij}$ :	Contrainte appliquée dans la direction $i$ , normale à la direction $j$ $i, j = x, y, z$ (coordonnées cartésiennes)
$K$ :	Facteur d'intensité de contrainte
$r$ :	distance entre un point fictif $M$ et l'extrémité de la fissure
$\varphi$ :	Angle compris entre le plan de la fissure $OX$ et la direction $OM$
$f_{ij}$ :	Fonction d'angle $\varphi$
$K_I$ :	Facteur d'intensité de contrainte en mode I
$a$ :	Longueur de la fissure initiale
$\sigma$ :	Contrainte appliquée au matériau
$\sigma_{ys}$ :	Contrainte d'écoulement suivant l'axe $y$
$r_p$ :	Rayon de la zone plastique au bout de fissure
$a_{eff}$ :	Longueur de fissure effective
$\beta$ :	Coefficient de forme de la zone plastique du bout de fissure
$R_p$ :	Distance de la zone plastique définit par le modèle de Dugdale
$Y$ :	Coefficient correctif du facteur d'intensité de contrainte
$K_{Ic}$ :	Facteur d'intensité de contrainte critique ou tenacité en mode I
$\sigma_c$ :	Contrainte critique supportée par l'échantillon à la rupture
$S$ :	"Span", distance entre les appuis de flexion trois points
$P$ :	Charge appliquée au matériau
$B$ :	Épaisseur de l'éprouvette de test de flexion
$D$ :	Largeur de l'éprouvette de test de flexion
$G$ :	Taux d'énergie de déformation relâchée
$G_c$ :	Taux d'énergie de déformation relâchée critique
$U$ :	L'énergie absorbée par l'échantillon
$E$ :	Module de Young
$E^*$ :	Module de Young général (état de contrainte plane ou état de déformation plane)
$\nu$ :	Coefficient de Poisson
$A$ :	Surface de rupture
$\Delta$ :	Déflexion de l'éprouvette durant le test de flexion
$C$ :	Compliance de l'échantillon
$\alpha'$ :	Coefficient géométrique égale à $3S/2D$ en flexion trois-points
$\phi$ :	Facteur de calibration géométrique correspondant au rapport $a/D$
$\phi_1$ :	Facteur de calibration géométrique correspondant au rapport $a_1/D$
$U_k$ :	Énergie cinétique
$m$ :	Masse de l'éprouvette
$V$ :	Vitesse de la charge tombante ou de la force appliquée en flexion
$U_{st}$ :	Énergie dissipée en phase de propagation stable



$U_{inst}$ :	Énergie dissipée en phase de propagation instable
$G_{st}$ :	Valeur moyenne du taux de restitution d'énergie en stade de propagation ductile, dans une rupture mixte
$A_i$ :	Surface de la $i^{ème}$ zone de propagation, $i = 1, 2, \dots$
$a_i$ :	Longueur de la fissure prise à la $i^{ème}$ zone de propagation, $i = 1, 2, \dots$
$\Delta_{(1-2)}$ :	La déflexion de l'éprouvette entre les longueurs de fissures respectivement égales à $a_1$ et $a_2$
$J_r$ :	La valeur de l'Intégrale J en flexion
$J_c$ :	La valeur critique de l'intégrale J
$T_m, T_{mat}$ :	Module de déchirement propre au matériau
$U_t$ :	L'Énergie totale absorbée durant la rupture
$U_i$ :	L'Énergie d'initiation dans un test de traction
$U_f$ :	L'énergie de propagation dans un test de traction
$l$ :	Longueur du ligament de rupture en traction égale à $(D-a)$
$U_e$ :	Travail essentiel de rupture
$U_p$ :	L'Énergie dissipée dans la zone plastique
$\beta'$ :	Facteur de la zone plastique pour le modèle de traction
$Gr$ :	Taux d'énergie de déformation à la rupture
$Gi$ :	Taux d'énergie de déformation à l'initiation de la rupture
$\alpha$ :	Rapport de rigidité du contact (Charge/Échantillon) par rapport à la rigidité de l'échantillon
$\delta U_1$ :	Variation de l'énergie transmise à l'échantillon de test
$\delta U_2$ :	Variation de l'énergie dissipée sous forme de chaleur
$\delta U_3$ :	Variation de l'énergie potentielle emmagasinée dans le matériau
$\delta U_4$ :	Variation de l'énergie cinétique dans le système
$R$ :	Résistance à la propagation de fissure
$T_{app}$ :	Module de déchirement appliqué, dépend de la géométrie
$a_{lim}$ :	Longueur de fissure limite, correspond à une valeur de G maximale
$\epsilon_{11}$ :	Déformation principale suivant l'axe 1
$t$ :	Temps
$T^\circ, T$ :	Température
$F(t, T^\circ)$ :	Paramètre qui dépend du temps et de la température
$D(t, T^\circ)$ :	Paramètre qui dépend du temps et de la température
$\tau_0, \mu_0$ :	Constantes propres au matériau
$f$ :	Fréquence du test
$f_0$ :	Fréquence de référence
$E_a$ :	Énergie d'activation
$R_g$ :	Constante des gaz
$N$ :	Constante propre à chaque phase proportionnelle à l'énergie d'activation
$\tan \delta$ :	Tangente du rapport des modules visco-élastiques du matériau
$T_{D-F}$ :	Température de transition ductile-fragile
$a$ :	Vitesse de déformation de la fissure

## CHAPITRE 1

### 1. INTRODUCTION

Les matériaux polymères sont des solides viscoélastiques. La résistance à l'impact est souvent le facteur décisif pour la sélection de ces matériaux. Autrement dit, plusieurs polymères satisfaisants en ingénierie ou en d'autres applications perdent graduellement leur réputation à cause de leur faible résistance à l'impact, particulièrement en dessous de la température de transition vitreuse  $T_g$ .

Donc la résistance des alliages polymères au chargement en impact est d'une importance technique considérable. Aujourd'hui, ces alliages polymères constituent une part importante dans la recherche sur les polymères, car comparés à leurs constituants d'origine, ces nouveaux matériaux offrent des effets de synergie intéressants. D'autre part, ils présentent plusieurs avantages économiques.

Le développement de nouveaux alliages polymères avec une résistance au choc plus élevée doit répondre à deux variables clés:

- \*- le contrôle de l'interface entre les phases
- \*- le contrôle de la microstructure

Le problème de la rupture sous choc concerne particulièrement les matériaux qui peuvent être considérés normalement comme ductiles dans l'évidence de test de tension ou de flexion à des taux de déformation faibles ou modérés. L'incorporation d'une phase élastomère à ces matériaux a répondu aux besoins en améliorant les propriétés de la rupture. On introduit souvent un élastomère dans les plastiques amorphes et cassants pour accroître leur résistance. Ces deux types de polymères ne sont généralement pas miscibles et le matériau résultant est le plus souvent constitué d'une matrice de l'un des polymères criblée de petites inclusions de l'autre. Quand on contrôle bien les étapes de mélange des polymères et leur refroidissement, on parvient à ajuster avec précision la concentration et la taille des nodules en fonction des propriétés finales désirées.

Ainsi on accroît notablement la résistance d'un plastique vitreux en lui incorporant une faible proportion d'élastomère: les petites particules caoutchoutiques permettent au matériau d'absorber plus efficacement l'énergie d'un choc, et les fissures s'y propagent moins facilement.

L'idée de base est née en 1927, et elle a été une contribution majeure pour le développement de l'industrie avec l'invention du HIPS ("High Impact Polystyrène") qui date de 1940 (1). Depuis cette période, une diversité de polymères subissent cette modification par l'ajout de deux ou plusieurs phases à une matrice amorphe (PS, PMMA,---) ou une matrice semi-cristalline (PC, PVC, PP---). La phase mineure est choisie de bas module de cisaillement et de température de transition vitreuse inférieure à celle de la matrice (1); lorsqu'elle est très dispersée, elle agit comme concentrateur de contraintes et accroît à la fois les craquelures et l'écoulement en cisaillement dans la matrice. Ces deux derniers processus peuvent absorber une large quantité d'énergie permettant ainsi au matériau d'acquérir une résistance plus grande aussi bien à l'initiation qu'à la propagation de fissure et même dans les conditions sévères (2-65-68). La figure 1.1 montre un exemple de la différence d'absorption d'énergie en impact Charpy, entre le PA 66 (Polyamide) et son blend RTPA 66 (Rubber Toughened Polyamide).

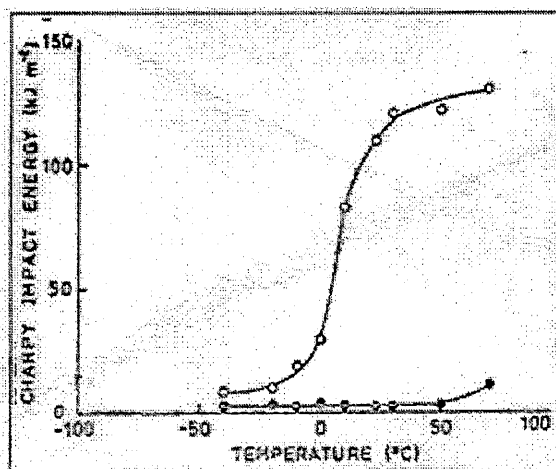


Figure 1.1: L'énergie absorbée en Impact Charpy, par le PA 66 et RTPA 66 pour une plage de températures de tests (53).

La première partie de ce travail sera constituée de la revue bibliographique concernant les différents types de rupture des polymères tenaces, les modèles appliqués à chaque type de rupture

et les mécanismes de déformation mises en jeu. Une section sera consacrée aussi au mélange des polymères.

La deuxième partie sera consacrée à la procédure expérimentale et la troisième partie va résumer les résultats obtenus et leur discussion. Une synthèse et une conclusion générale seront indiquées à la fin de cette étude.

## CHAPITRE 2

### REVUE DE LA LITTÉRATURE

## 2. MÉCANIQUE DE LA RUPTURE DES POLYMÈRES DUCTILES

### 2.1 Introduction

Les matériaux qui cassent d'une manière ductile sous un simple test de tension pourront malheureusement, sous certaines conditions et même à faible chargement, donner lieu à une rupture fragile dramatique. La différence de ces comportements s'explique par la présence des fissures préexistantes ou des défauts dans le matériau et elle a été découverte en 1892 (8).

Le concept de base est la balance entre l'énergie emmagasinée pour faire avancer la fissure et l'énergie apportée par le travail des forces extérieures. Ce concept, développé par Griffith en 1920 (9), considère les matériaux qui se comportent d'une manière élastique linéaire jusqu'au point de rupture donnant ainsi naissance à la mécanique linéaire élastique de la rupture (MLER).

La MLER décrit clairement les propriétés mécaniques de la rupture des polymères amorphes dans différents cas de fracture (statique, impact, fissuration sous une contrainte de fatigue et craquellement) (10); ainsi que pour d'autres matériaux qui, sous certaines conditions, donnent lieu à un état de déformation plane généralisé et la rupture résultante est fragile (11). Malgré tout, dans le cas pratique, plusieurs polymères dissipent l'énergie absorbée en créant une déformation plastique au bout du fond de fissure. Parmi ces matériaux, on trouve les polymères ductiles multiphasés (HIPS, ABS, les nylons chargés d'élastomères...) et les polymères cristallins sollicités à des températures supérieures à leurs températures de transition vitreuse comme le PP et le PE (13). Pour de tels cas, la MLER trouve ses limitations (12) et d'autres méthodes, tenant compte de l'extension plastique au bout du fond de fissure, devraient être appliquées.

Ce chapitre présente une revue de littérature portant, dans une première partie, sur les différents types de déformation des polymères tenaces chargés d'élastomères et sur les méthodes de rupture sous choc appliqués pour chacun de ces types. La dernière partie traite des différents mécanismes mis en jeu dans différents types de déformation et des méthodes de test de choc utilisées.

## 2.2 Classification de la rupture sous choc des polymères.

Les polymères tenaces chargés d'élastomères par leurs chaînes macromoléculaires, se déforment viscoélastiquement et les processus de rupture dépendent largement de la température, de la vitesse de sollicitation et de l'état de contrainte (état de déformation plane, état de contrainte plane). Il est alors pratique de classer les ruptures en impact en accord avec le degré de déformation rencontré (14-15).

Suivant les conditions d'opération, quatre types de rupture à l'impact des polymères sont valables: fragile, semi-fragile, semi-ductile et ductile.

**Le type fragile** est caractérisé par une force qui varie linéairement avec le temps jusqu'à son maximum et revient rapidement à zéro à la rupture de l'éprouvette. Le deuxième **type** est **semi-fragile**, semblable au premier sauf qu'une faible zone ductile se développe au bout de la fissure mais reste négligeable devant les dimensions de l'échantillon; avec un apport de correction de cette zone, la MLER peut s'appliquer aussi bien au deuxième type de fracture qu'au premier. **Le troisième type** est marqué par une courbe de force-temps non linéaire au delà de son maximum mais après un certain temps, la force retourne brusquement à zéro; la surface de rupture est caractérisée par un écoulement de contrainte non négligeable au bout de la fissure, la rupture résultante est donc semi-ductile. **Le quatrième type** est totalement ductile dans le sens où aucun état de fissuration n'est instable après le maximum de force; la charge diminue d'une façon contrôlée jusqu'à son annulation et l'écoulement de contrainte apparaît sur toute la surface de rupture.

Un polymère est donc classé comme ductile ou fragile selon le type de rupture qui en résulte. L'évènement à l'impact, schématisé dans les figures 2.1 et 2.2 sous forme d'une courbe

force-déplacement, résume cette différence. La courbe 2.1 possède deux régions: initiation et propagation; la surface sous la courbe représente l'énergie caractéristique de l'éprouvette.

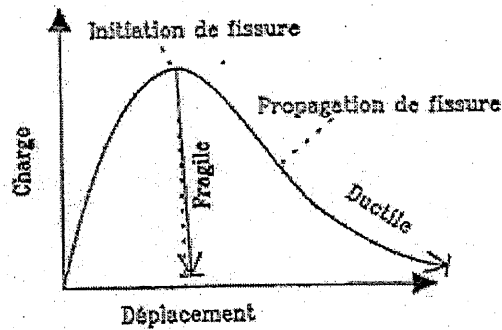


Figure 2.1: Représentation schématisée des courbes Force-déplacement des ruptures ductile et fragile.

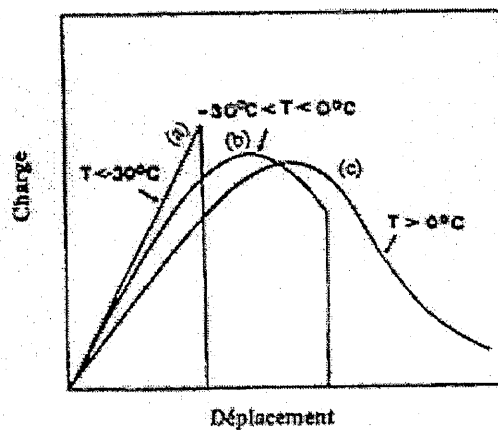


Figure 2.2: Différents types de rupture du Nylon 66 tenacifié sollicité en impact à différentes températures. a) Rupture fragile, b) Rupture mixte, c) Rupture ductile.

## 2.3 Rupture fragile

### 2.3.1 Introduction

Les polymères ductiles peuvent se déformer d'une façon fragile s'ils sont sous un état de déformation plane. Celui-ci est favorisé par une diminution de température, une augmentation de vitesse de mise en charge et une présence d'une entaille de faible rayon (idéalement de rayon nul) qui donne lieu à une pression hydrostatique. D'autre part, l'état de déformation plane dépend fortement des dimensions et de la géométrie de l'éprouvette (11). La rupture fragile est définie par une faible déformation permanente, c'est à dire la fissure se propage avec une petite quantité de déformation plastique locale à son bout, et elle est caractérisée par une courbe de forme triangulaire (figure 1.4a) représentée par la charge  $P$  en fonction du déplacement  $\Delta$ . La mécanique linéaire élastique de rupture décrit clairement ce mode.

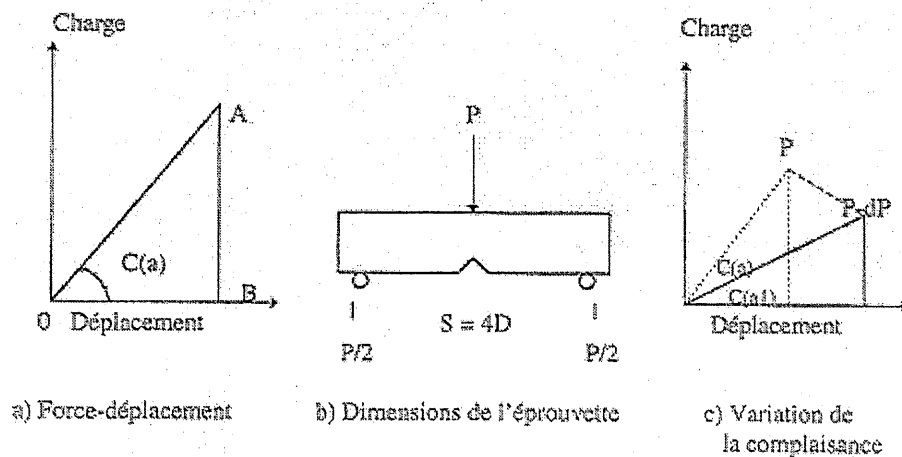


Figure 2.3: Schémas de la flexion trois points (la rupture est fragile).



### 2.3.2 Application de la MLER

La mécanique de la rupture étudie le comportement des corps fissurés. Elle permet d'évaluer et de prévoir la contrainte de rupture des matériaux contenant des défauts. Pour un comportement élastique linéaire, la MLER est appliquée. La figure 2.4a représente un corps élastique sollicité en traction, ayant des dimensions infinies et contenant une fissure centrale de longueur  $2a$ . En un point M proche de la fissure, les contraintes  $\sigma_{ij}$  repérées par les coordonnées polaires  $(r, \varphi)$  (17) (fig 2.4b), sont données par la relation 1 :

$$\sigma_{ij} = \frac{K}{\sqrt{2\pi r}} f_{ij} \quad i, j = x, y, z \quad (1)$$

K: facteur d'intensité de contrainte

r: distance entre le point M et l'extrémité de fissure

$f_{ij}$  fonction d'angle,  $\varphi$  compris entre OX et OM

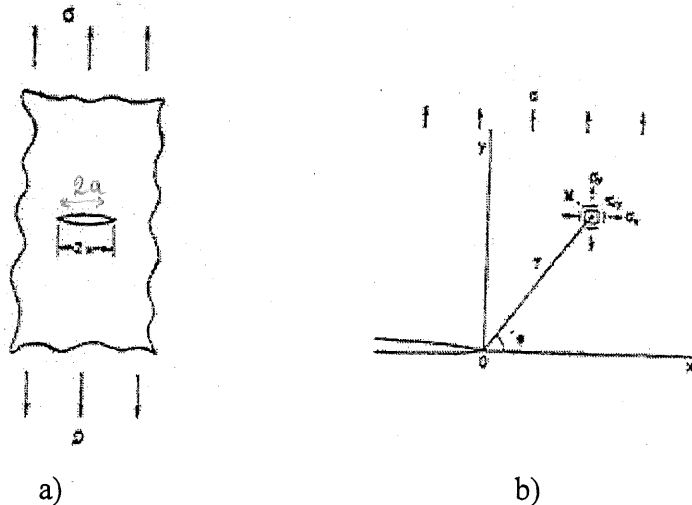


Figure 2.4: Système de coordonnées autour de l'extrémité de fissure.

Pour une distance  $r$  faible, la valeur de la contrainte  $\sigma_{yy}$  excède celle de la contrainte d'écoulement, ceci démontre qu'une déformation plastique prend place au bout de la fissure et même si l'état de déformation est plane. Les contraintes au bout de la fissure sont ainsi limitées à des valeurs finies (fig 2.5).

À la limite on a:

$$\sigma_y = \frac{K_1}{\sqrt{2\pi r_p}} = \sigma_{ys} \quad (2)$$

$\sigma_{ys}$ : contrainte d'écoulement par rapport à l'axe  $y$ .

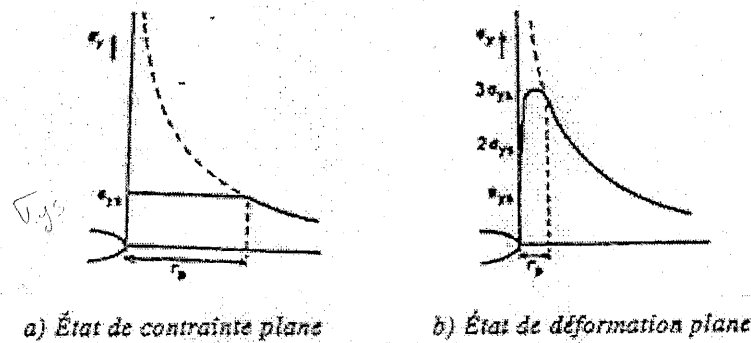


Figure 2.5: Distribution approximative de la contrainte  $\sigma_y$

$K_1$  représente le facteur d'intensité de contrainte en mode I. Il décrit simultanément l'effet de la contrainte appliquée, perpendiculairement au plan de la propagation de fissure, à l'infini et l'effet de la longueur de fissure (a).

Pour ce cas,  $K_1$  s'exprime par:

$$K_1 = \sigma \sqrt{\pi a} \quad (3)$$

La forme de la zone plastique ( $2 \frac{r_p}{a}$ ) est donc proportionnelle à  $\left[ \frac{\sigma}{\sigma_{ys}} \right]^2$ .

Si cette zone est très petite ou en général limitée en forme, comparativement aux dimensions de la fissure et de la structure, il est possible d'étendre la théorie de la mécanique linéaire élastique en utilisant la longueur effective de la fissure  $a_{eff}$ , donnée par la correction d'Irwin (18):

$$a_{eff} = a + r_p \quad (5)$$

Comme la zone plastique développée au bout de fissure dépend du type de contrainte, elle est proportionnelle au rapport  $(K_I / \sigma_{ys})^2$  à un coefficient près  $\beta$ . Ce dernier dépend de l'état de contrainte existant dans cette région:

$$r_p = \beta \left[ \frac{K_I}{\sigma_{ys}} \right]^2 \quad (6)$$

### 2.3.3 État de contrainte plane

Le modèle d'Irwin considère que la zone plastique est circulaire (fig 1.6a) de rayon  $r_p$ . Le coefficient  $\beta$  est donc égal à  $\frac{1}{2\pi}$  (voir équation 2).

Le modèle de Dugdale représente mieux la zone de déformation plastique en tête de fissure d'un polymère (surtout en présence de craquelures) (19). Il assimile la forme de fissure à une zone elliptique aplatie aux deux extrémités. Pour les faibles valeurs de  $\sigma / \sigma_{ys}$ , l'expression de  $R_p$  est la suivante:

$$R_p = \frac{\pi}{8} \left[ \frac{K_I}{\sigma_{ys}} \right]^2 \quad (7)$$

### 2.3.4 État de déformation plane

Les matériaux polymères, même en rupture fragile, peuvent donner lieu à une faible zone plastique au bout de la fissure. Par exemple, des éprouvettes en nylon chargées d'élastomères et de dimensions prises de la norme ASTM D256 ont été sollicitées en flexion trois points sous choc. L'examen des surfaces de rupture en déformation plane révèlent une étendue microscopique de surface ductile de longueur variant de 0.05 à 0.6 mm (20).

En surface libre du bout de fissure, l'état de déformation plane n'existe pas car la contrainte  $\sigma_x$  est nulle ; la contrainte  $\sigma_y$ , partant d'une valeur égale à  $\sigma_{ys}$ , s'élève à une valeur trois fois plus grande à une distance proche du bout de la fissure (fig 2.5b). Dans cette zone, Irwin a montré que la contrainte  $\sigma_y$  est inférieure à  $3 \sigma_{ys}$  et est plutôt égale à  $\sqrt{2\sqrt{2}} \approx 1.68$  fois  $\sigma_{ys}$  (43). Il estime la valeur de la zone plastique en déformation plane par l'équation suivante:

$$R_p = 2 r_p = \frac{\pi}{3} \left[ \frac{K_1}{\sigma_{ys}} \right]^2 \quad (8)$$

### 2.3.5 Facteur d'intensité de contrainte

La relation principale du facteur  $K_1$ , pour un échantillon de dimensions finies fissuré et sollicité par une contrainte uniaxiale en mode I, est la suivante:

$$K_1 = Y \sigma \sqrt{a} \quad (9)$$

Le paramètre  $Y$  est un facteur de correction de la géométrie, représenté souvent en fonction du rapport  $a/D$  (longueur de la fissure sur la largeur de l'éprouvette). Pour une certaine longueur de fissure ( $a$ ), si la contrainte appliquée ( $\sigma$ ) est maximale alors elle est remplacée par la valeur  $\sigma_c$  qui représente la contrainte critique supportée par l'échantillon pendant la rupture et la relation (9) devient comme suit:

$$K_{1c} = Y \sigma_c \sqrt{a} \quad (10)$$

$K_{1c}$  est la tenacité du matériau en déformation plane pour le mode I, appelé aussi facteur d'intensité de contrainte critique, il représente la résistance à l'amorçage d'une propagation de fissure.  $K_{1c}$  est un paramètre intrinsèque du matériau, il ne dépend ni de la géométrie ni du mode de chargement. En flexion trois points (fig 1.4b), la contrainte appliquée s'écrit:

$$\sigma = \frac{3 P S}{2 B D^2} \quad (11)$$

P: charge appliquée

S: distance entre les appuis

B: épaisseur de l'éprouvette de test

D: largeur de l'éprouvette de test

### 2.3.6 Taux d'énergie de déformation relâchée

Le facteur de résistance à la fissuration, représenté par le terme  $G$ , est souvent exprimé en terme d'énergie de déformation élastique pour créer une nouvelle surface de rupture. Il décrit la variation de l'énergie totale du système  $U$  (l'énergie apportée au matériau par les forces extérieures moins l'énergie potentielle emmagasinée) par unité de surface créée  $A$ . Le paramètre  $G$  est appelé taux d'énergie de déformation relâchée et s'écrit comme suit:

$$G = \frac{dU}{dA} \quad (12)$$

À la rupture et en mode I, cette résistance devient critique et s'égale à  $G_{1C}$

$$G_{1C} = \frac{Y^2 \sigma_c^2 a}{E^*} \quad (13)$$

En état de contrainte plane  $E^* = E$  et en état de déformation plane  $E^* = E / (1-\nu^2)$ .

$\nu$  : coefficient de poisson

$E$  : module de Young

D'après les équations (10) et (13), les facteurs  $K_{1C}$  et  $G_{1C}$  sont liés par la relation suivante :

$$K_c^2 = G_c E^* \quad (14)$$

### 2.3.7 Modèle de Turner- Williams

Dans les tests conventionnels, la résistance à l'impact est décrite en terme d'énergie absorbée par l'échantillon divisée par la surface de rupture:

$$\text{Résistance à l'impact} = \frac{U}{A} \quad (15)$$

Dans le cas où la rupture est fragile , le rapport de l'équation (15) dépend de la variation de la surface  $A$  (21) et ceci nous donne seulement une énergie de surface apparente. Mais, à l'aide du modèle de Turner- Williams (3-4) qui utilise un facteur de calibration géométrique  $\Phi$  (4-26), on peut déduire le taux de restitution d'énergie critique  $G_c$  à partir de l'énergie de déformation élastique d'une éprouvette préfissurée. L'échantillon est supposé se déformer d'une manière totalement élastique; par conséquent, la compliance  $C$  (fig 2.3c) est fonction seulement de la longueur de la fissure et de sa géométrie. Pour une charge appliquée  $P$ , il en résulte une déflexion  $\Delta$ :

$$\Delta = PC(a) \quad (16)$$

L'énergie absorbée  $U$  est donnée par l'aire sous le triangle du diagramme charge-déplacement (fig 2.3a) et s'écrit par l'équation suivante:

$$U = \frac{P\Delta}{2} = \frac{P^2 C}{2} \quad (17)$$

Pour un échantillon d'épaisseur uniforme  $B$  et une avancée de fissure ( $da$ ), le taux d'énergie restituée  $G$  est donné par :

$$G = \frac{dU}{Bda} = \frac{P^2}{2} \frac{dC}{Bda} \quad (18)$$

$G$  est donc l'énergie nécessaire pour faire avancer la fissure.

En accord avec la condition de Griffith, la rupture apparaît à un taux particulier d'énergie restituée  $G_c$  correspondant à un maximum de charge supportée  $P_{max}$ . (équation 18). En égalisant l'équation (18) à l'équation (13), on en déduit:

$$\frac{dC}{d\left[\frac{a}{D}\right]} = \frac{2BD}{E^*} \left[\frac{\sigma}{P}\right]^2 a Y^2 \quad (19)$$

Dans la partie linéaire, le rapport  $\frac{\sigma}{P}$  est constant. Il est égal à  $\frac{\alpha'}{BD}$  où  $\alpha'$  est un facteur qui dépend de la géométrie de l'éprouvette. Pour un test de flexion trois points, le paramètre  $\alpha'$  est égal au rapport  $\frac{3S}{2D}$  (voir équation 11) d'où:

$$\frac{dC}{d\left[\frac{a}{D}\right]} = \frac{2\alpha'^2}{E^* B} \left[\frac{a}{D}\right] Y^2 \quad (20)$$

Le terme  $\frac{dC}{d\left[\frac{a}{D}\right]}$  peut être calculé théoriquement ou expérimentalement.

Connaissant la charge  $P_{max}$  à la rupture et la tenacité  $K_{Ic}$  correspondante, la valeur de  $Y^2$  est déduite de l'équation (10) numériquement (24). Si les mesures se font à partir de l'énergie plutôt que de la charge à la rupture, alors les équations (17) et (18) donneront une relation directe entre le taux d'énergie de déformation relâchée  $G_c$  et l'énergie enregistrée  $U$ . Cette dernière est représentée par la surface sous le triangle OAB (fig 4a):

$$U = G_c B D \left[ \frac{\frac{C}{dC}}{d\left[\frac{a}{D}\right]} \right] \quad (21)$$

$$\text{Avec} \quad \left[ \frac{\frac{C}{dC}}{d\left[\frac{a}{D}\right]} \right] = \phi \quad (22)$$

$$\text{d'où } U = G_c B D \Phi \quad (23)$$

Le facteur de calibration  $\phi$  dépend uniquement de la longueur de la fissure ( $a$ ) et de la géométrie de l'échantillon ( $D$ ,  $S$ , et  $B$ ) (3-24). Pour une distance entre points d'appui, les valeurs de la compliance  $C$  sont tirées des diagrammes force-déplacement résultants des chargements quasi-statiques pratiqués sur une série d'échantillons de mêmes dimensions mais de longueurs de fissure ( $a$ ) différentes. Le tracé de la compliance  $C$  en fonction de la longueur de fissure ( $a$ ) correspondante donne la valeur de la pente  $\delta C / \delta a$ . Par la suite, les facteurs  $\phi$  sont déduits pour chaque échantillon. Ces facteurs sont tabulés pour une variété de cas dans les références(4-22-23.) (voir annexe A).

Un programme informatique fait sur MATLAB nous a permis de vérifier toutes les valeurs obtenues dans ces références.



L'analyse prédit une relation linéaire entre l'énergie totale absorbée à la rupture ( $U$ ) et le facteur  $BD\Phi$ . La pente de la droite de ce tracé correspond à la valeur du taux de restitution d'énergie critique  $G_c$  du matériau et son ordonnée à l'origine est positive c'est à dire l'énergie totale mesurée contient une contribution d'énergie cinétique  $U_k$  en addition à l'énergie emmagasinée élastiquement. En général, la relation énergétique pour une rupture complètement instable a la forme suivante:

$$U = G_c B D \Phi + U_k \quad (24)$$

L'énergie perdue par le pendule de choc n'est pas transmise en totalité pour rompre l'échantillon mais une fraction est dissipée sous forme d'énergie cinétique qui, après division de l'éprouvette en deux parties, donne un mouvement linéaire (4-23-25-26) et rotationnel (25) à chacune d'elles.

La rupture fragile est une rupture de propagation complètement instable. Elle se propage tout le long de la section fissurée sans apport d'un travail extérieur additionnel. Le modèle de Turner et Williams donne des résultats satisfaisants pour la mesure de l'énergie d'initiation  $G_c$  en rupture fragile de différents matériaux. Par exemple : le PE (4-26), le PMMA (4-23) le PS (21) et plusieurs autres matériaux cités dans la référence (15), J.G. Williams et coll. ont étendu les mesures de  $G_c$  dans le cas de la rupture où une zone plastique négligeable est formée au bout de la fissure (4-27-28). En utilisant la longueur de fissure effective ( $a_{eff} = a + r_p$ ), le tracé de la courbe  $U$  en fonction de  $BD\Phi$  donne de nouveau une ligne droite, excepté pour certaines conditions ou pour quelques matériaux, particulièrement les polymères semi-cristallins (28) et les polymères chargés d'élastomères (1), où l'extension de la zone d'écoulement plastique au bout de la fissure est non négligeable devant les dimensions de l'éprouvette de test. Dans ce cas, l'observation de la surface de rupture montre qu'il existe une fracture mixte fragile-ductile (5-28). La méthode de J.G. Williams se limite à de tels comportements de ces polymères et d'autres modèles sont alors utilisés.

## **2.4 Rupture semi-ductile**

### **2.4.1 Introduction**

La MLER n'est plus applicable aux matériaux semi-ductiles dont le diagramme de charge-déplacement est illustré dans la figure 2.2b. Cette courbe montre l'existence d'un écoulement notable dans la portion de la charge maximale, dû à une déformation plastique. La rupture qui en résulte est partiellement ductile et une énergie plastique est alors absorbée. La méthode de correction de la zone plastique en bout de fissure n'est plus applicable car ses dimensions ne sont plus négligeables devant celles de l'échantillon. Dans ce cas, les courbes obtenues à partir du modèle de J.G.Williams ne sont plus exploitables (5-28). La distinction entre la partie fragile et la partie ductile, dans une rupture mixte par un "l'index de tenacité" définie comme le rapport de l'énergie de propagation sur l'énergie totale de rupture (16), n'aide pas à trouver les caractéristiques mécaniques de la rupture du matériau. Nikpur et Williams ont étendu le modèle de l'impact des ruptures fragiles aux ruptures semi-ductiles (4-29), mais les résultats obtenus laissent apparaître des dispersions dans les valeurs des énergies de rupture. Ces dispersions sont dues en partie aux effets dynamiques causés par les rebonds de la charge tombante avec l'échantillon lors de l'impact (27-30).

### **2.4.2 Modèle de Vu-Khanh,T. et Decharentenay, F.X.**

Sous choc, plusieurs polymères ductiles se comportent d'une manière très complexe. La rupture est caractérisée par un état de propagation de fissure stable (zone ductile initiale) intercepté par un état instable (zone fragile initiale). Le contrôle de la surface de la rupture mixte après le test (5-28-50) révèle la présence de plusieurs zones différentes. Les plus importantes sont les deux premières, la surface qui vient juste après caractérise l'arrêt de la fissure (fig 2.6). L'énergie totale absorbée par la surface de rupture complète est la somme des énergies absorbées dans chacune des zones citées ci-haut et s'écrit de la façon suivante:

$$U(\text{total}) = U_{\text{st}} (1) + U_{\text{inst}} (1) + U_{\text{st}} (2) + U_{\text{inst}} (2) + \dots \quad (26)$$

L'indice (1) indique le premier état de stable-instable

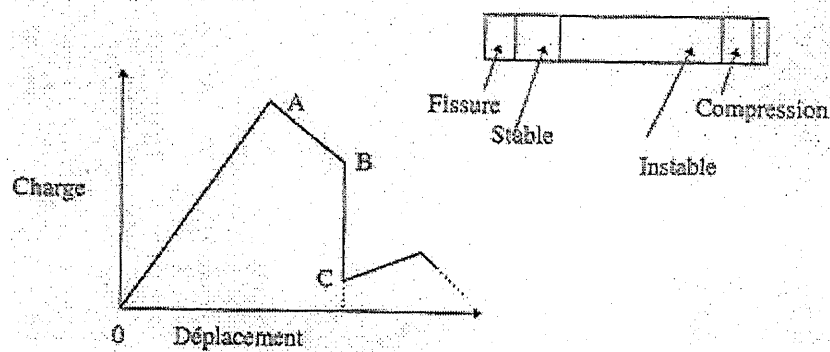


Figure 2.6: Courbe théorique de charge-déplacement d'un polymère semi-ductile

Le modèle de Vu Khanh, T. explicite chacune des énergies dissipées dans les différentes zones de déformation en fonction du paramètre de rupture  $G_c$ .

#### 2.4.3 L'énergie dissipée dans la zone de propagation stable

Dans la partie de propagation initiale stable, la valeur de  $G_c$  accroît avec l'augmentation de la propagation. Comme cette zone n'est pas très grande, le taux de restitution d'énergie  $G_c$  est supposé varier linéairement avec la variation de la surface de rupture (5). Sa valeur moyenne exprimée par  $G_{\text{st}}$  est prise comme un paramètre du matériau qui caractérise la propagation stable (5). L'énergie absorbée durant ce stade de propagation peut être exprimée comme suit :

$$U_{\text{st}} = G_{\text{st}} A_i \quad (27)$$

$A_i$  : aire de la zone de propagation stable de la fissure

i: ième zone de propagation stable

Si la variation de  $G_c$  en fonction de la propagation de fissure n'est pas linéaire, la valeur de  $G_{st}$  s'obtient comme suit:

$$G_{st}(i) = \frac{1}{Ai} \int_0^{Ai} G_c dA = \frac{1}{a(i) - a(i-1)} \int_{a(i-1)}^{ai} G_c(A) dA \quad (28)$$

#### 2.4.4 L'énergie dissipée dans la zone de propagation instable

La quantité d'énergie relâchée quand la longueur de fissure passe de  $a_1$  à  $a_2$  est donnée par l'intégrale suivante:

$$U_{inst}(1) = BD \int_{\frac{a_1}{D}}^{\frac{a_2}{D}} G_c d\left[\frac{a}{D}\right] = \int_{\frac{a_1}{D}}^{\frac{a_2}{D}} \frac{1}{2} \Delta^2_{(1-2)} \frac{1}{C^2} dC \quad (29)$$

$$U_{inst}(1) = \frac{1}{2} \Delta^2_{(1-2)} \frac{1}{C\left[\frac{a_1}{D}\right]} - \frac{1}{2} \Delta^2_{(1-2)} \frac{1}{C\left[\frac{a_2}{D}\right]} \quad (30)$$

L'énergie relâchée dans le stade de la propagation instable  $U_{inst}$  (19) pourrait aussi s'écrire en fonction de  $G_{inst}$  :

$$U_{inst}(1) = G_{inst} BD\phi_1 - G_{inst} BD\phi_1 \frac{C\left[\frac{a_1}{D}\right]}{C\left[\frac{a_2}{D}\right]} \quad (31)$$

$\phi_1$  : facteur de calibration correspondant à une longueur de fissure  $a_1$

$G_{inst}$  : taux d'énergie de déformation relâchée dans la zone de rupture instable

#### 2.4.5 L'énergie dissipée dans un mode de rupture combinée

L'énergie totale absorbée dans toute la surface de rupture est la somme des énergies absorbées dans chacune des surfaces de rupture:

$$U \text{ (total)} = G_{st} (1) A_1 + G_{inst} \left( BD\phi_1 - BD\phi_1 \frac{C \left[ \frac{a_1}{D} \right]}{C \left[ \frac{a_2}{D} \right]} \right) + G_{st} (2) A_2 + \quad (32)$$

Si l'énergie transmise (U) par la charge tombante est égale à l'énergie absorbée U(total) par l'échantillon, alors U pourrait substituer U(total) dans l'équation (32). Dans celle-ci, l'énergie cinétique due à la propagation de la fissure instable, n'a pas été considérée. En effet, la quantité d'énergie relâchée est plus grande que l'énergie nécessaire pour créer les deux surfaces dans la partie de fissuration instable. L'excès d'énergie est transformé en une énergie cinétique dans l'échantillon et contribue ainsi, avec l'apport de l'énergie additionnelle, à réinitier la propagation de fissure. Par conséquent, l'énergie additionnelle transmise par les forces externes à l'échantillon, après l'arrêt de la fissure, est plus faible que l'énergie nécessaire pour rompre une éprouvette de longueur de fissure équivalente  $a_2$ . Pour une première approximation, il est possible de négliger l'énergie additionnelle qui fait avancer la fissure de nouveau après l'instabilité initiale. La balance d'énergie du type de la rupture complexe peut être décrite par une équation simplifiée:

$$U = G_{st} A_1 + G_{inst} BD\phi_1 \quad (33)$$

À l'aide du tracé  $\left[ \frac{U}{A_1} \right]$  en fonction de  $\left[ \frac{BD\Phi_1}{A_1} \right]$ , les deux paramètres du matériau ( $G_{st}$  et

$G_{inst}$ ) peuvent être déduits respectivement de l'ordonnée à l'origine et de la pente de la droite (5). La rupture semi-ductile est caractérisée par une propagation de fissure semi-instable. Si la propagation est totalement stable, la rupture est ductile et d'autres modèles sont appliqués.

## 2.5 Rupture ductile

### 2.5.1 Généralités

Pour la mesure de la tenacité  $K_{Ic}$  des polymères ductiles, de très grandes dimensions sont demandées afin d'assurer un état de déformation plane. La rupture ductile est caractérisée par une propagation complètement stable, sa première approche quantitative a été développée par Rice (31) à l'aide du concept de l'intégrale J en flexion trois points et à faible vitesse. Elle est définie comme l'énergie relâchée lorsqu'une fissure commence à s'accroître et est approximativement égale à:

$$J_r = \frac{2U}{B(D-a)} \quad (34)$$

Begley et Landes suggéraient que sa valeur critique ( $J_c$ ) est un critère de rupture et montraient qu'elle est une propriété du matériau qui caractérise l'initiation de progression de fissure dans les matériaux ductiles (32). Le taux de la stabilité de propagation de fissure est exprimé à l'aide de la pente  $\frac{dJ}{da}$ , introduite par Paris et coll. (7) par le concept d'instabilité au déchirement qui est décrit par le paramètre adimensionnel T :

$$T_{mat} = \frac{E}{\sigma_{ys}^2} \frac{dJ}{da} \quad (35)$$

$T_{mat}$  : module de déchirement du matériau

Mais le critère de l'intégrale  $J$  trouve des limitations. Par exemple, lorsqu'il est appliqué en impact (grande vitesse de sollicitation), les tests pratiques sont très compliqués à réaliser. Pour les polymères très ductiles ayant une contrainte à l'écoulement très faible, de très grandes dimensions sont demandées afin de rendre la méthode praticable (32-39). La méthode de l'intégrale  $J$  est conservatrice dans la description de la résistance à la propagation et donne seulement une information sur l'initiation. M.K.V. Chan et J.G. Williams doutent de la ligne d'émoussement décrite par  $J$  ( $J = 2\sigma_y \delta a$ ) à cause de la complexité de l'émoussement durant la déformation et des processus de rupture dans les polymères chargés d'élastomères. Ils suggèrent la nécessité d'une autre méthode efficace pour le contrôle du début de la propagation de fissure (33). Narisawa indique que ce concept n'est pas approprié aux polymères tenaces chargés d'élastomères (34). Y.W.Mai et Cotterel proposent un modèle (35) qui résume l'énergie totale de rupture  $U_t$  en une somme d'énergie d'initiation  $U_i$  et d'énergie de propagation  $U_f$  dans un test de traction. L'énergie de propagation  $U_f$  divisée par l'aire de rupture ( $lB$ ) est composée par deux termes. Le premier terme représente l'énergie du travail essentiel de la rupture ( $u_e = U_e/(lB)$ ) et le deuxième terme s'écrit sous forme de produit ( $l \beta' U_p$ ) sachant que  $l$  est la longueur du ligament égale à  $(D-a)$  et  $\beta'$  est un facteur qui tient compte de la zone plastique. Des travaux récents (36) confirment que  $u_e$  est une constante du matériau pour une épaisseur d'éprouvette donnée. De même, le travail spécifique à l'initiation de rupture ( $u_i = U_i/(Bl)$ ) est constant. Cette méthode est applicable seulement aux polymères qui se rompent d'une manière complètement ductile (36-37) et les problèmes apparaissent lorsqu'il y a transition d'un état de contrainte plane à un état de déformation plane (38). Parallèlement, une méthode récente pour l'analyse de l'absorption d'énergie, durant la propagation de rupture stable en impact, a été proposée par Vu-Khanh.

### 2.5.2 Modèle de Vu-Khanh, T

Après avoir testé plusieurs matériaux qui se manifestent d'une manière ductile sous choc (37-6), le tracé de la courbe d'énergie absorbée  $U$  durant la rupture stable en fonction de la surface de fissuration  $A$ , donne une ordonnée à l'origine négative; de même pour celles des courbes  $U$  en fonction du produit  $BD\phi$  (6). Pour ce mode de rupture, il a été montré que l'énergie de rupture n'est pas constante durant la propagation et qu'elle ne varie pas linéairement avec la surface de rupture (6). Vu-Khanh T., étend le concept du module de déchirement, développé par Paris et coll. (7), à un module de déchirement équivalent  $T_a$ , supposé être une constante du matériau. Le module  $T_a$  représente le taux d'augmentation de l'énergie de rupture  $G_r$ , il est dérivé de l'énergie totale comme suit:

$$G_r = G_i + T_a A \quad (36)$$

$G_i$  : taux d'énergie de déformation à l'initiation de fissure

$A$  : surface de rupture

L'énergie dissipée dans la surface de rupture est donc égale à:

$$U = \int_A G_r dA \quad (37)$$

$$\frac{U}{A} = G_i + \frac{T_a}{2} A \quad (38)$$

Le modèle de la propagation de rupture stable nous informe sur deux paramètres du matériau ( $G_i$  et  $T_a$ ). Plusieurs tests effectués sur plusieurs matériaux (37-6) confirment la validité du modèle avec une relation linéaire entre le rapport d'énergie sur la surface de rupture ( $\frac{U}{A}$ ) et la surface ( $A$ ). L'ordonnée à l'origine et la pente de la droite déterminent respectivement  $G_i$  et  $T_a$ .



La rupture ductile est décrite par un apport continu d'énergie des forces extérieures jusqu'à la fin de la rupture; un arrêt du marteau de choc avant la rupture totale conduira à un arrêt de la propagation de la fissure. La rupture ductile est donc caractérisée par une propagation de fissure totalement stable.

## **2.6 Effets dynamiques**

Pour les faibles vitesses de test, les paramètres mécaniques de la rupture sont déduits du diagramme charge-déplacement mais pour les grandes vitesses, (au delà de 1 m/s (test de choc)), le signal obtenu n'est plus linéaire et acquiert un mouvement oscillatoire très imposé dû aux effets dynamiques, ces effets résultent du comportement dynamique de l'échantillon et du système de chargement et non pas des ondes de contraintes (40). Dans ce cas, il est difficile de définir la charge maximale puisque le temps à la rupture diminue. Un modèle de correction des effets dynamiques est proposé par J.G. Williams (41-78). Il se base sur des masses et des ressorts pour simuler les éprouvettes en cours de rupture sous choc. Le facteur  $\alpha$ , représentant le rapport de la rigidité du contact (charge/échantillon) sur celle de l'échantillon, sert à corriger la valeur du taux d'énergie de déformation relâchée  $G$  (40-78). Un chargement progressif et continu du système de choc contre l'échantillon peut être obtenu sans mouvement harmonique avec l'utilisation d'une mince et petite quantité de pâte à modeler (plasticine) placée au bout du marteau de choc. La pratique de cette méthode sur quelques matériaux a donné des coefficients de corrélation satisfaisants, surtout pour la rupture ductile des matériaux où le nombre de rebonds est faible (37).

## 2.7 Conditions de stabilité et d'instabilité de rupture

### 2.7.1 Introduction

La variation d'énergie totale  $\delta U_1$  transmise à l'échantillon de test est une somme de variations des énergies dissipées sous différentes formes:

$$\delta U_1 = \delta U_2 + \delta U_3 + \delta U_4 \quad (39)$$

$\delta U_2$ : changement de l'énergie dissipée sous forme de chaleur

$\delta U_3$  variation de l'énergie (potentielle) emmagasinée

$\delta U_4$  variation de l'énergie cinétique dans le système

Cette variation d'énergie  $\delta U_1$  sert à avancer la fissure d'un incrément de longueur de fissure ( $da$ ), en la divisant par la surface apparue ( $dA = B da$ ); on obtient l'équation suivante:

$$G = \frac{dU_1}{dA} - \frac{dU_3}{dA} = \frac{dU_2}{dA} + \frac{dU_4}{dA} \quad (40)$$

Le paramètre  $G$  est le taux d'énergie relâchée, qui correspond à l'énergie élastique libérée  $dU$  par une avancée de fissure  $Bda$ . Le facteur  $R$  étant la résistance à la propagation de la fissure qui correspond à l'énergie qu'il faut dépenser pour créer une nouvelle surface de fracture égale au rapport  $\frac{dU_2}{dA}$  dans l'équation (40)

### 2.7.2 Description de l'instabilité mécanique

À l'initiation de la rupture, le corps est stationnaire donc l'énergie cinétique  $U_4$  est nulle mais sa dérivée  $\frac{dU_4}{dA}$  est strictement positive. Dans ce cas, pour que la rupture apparaisse, il faudrait avoir l'inégalité suivante:

$$G \geq R \quad (41)$$

Deux cas sont possibles ( $G > R$  ou  $G = R$ ).

Si  $G$  est strictement supérieure à  $R$ , le système sera instable puisque la dérivée de l'énergie cinétique est positive ( $\frac{dU_4}{dA} > 0$ ) ce qui provoquera une augmentation de la vitesse de rupture.

Si la variation de  $G$  est monotone avec celle de la longueur de fissure ( $da$ ), alors la rupture  $G$  s'égalisera à  $R$  ( $G = R$ ) et la stabilité du comportement subséquent dépendra des variations de  $G$  et de  $R$  à une longueur de fissure égale à  $(a + da)$ . Dans ce cas, la fissure sera instable si la condition suivante est réalisée (15-43-42):

$$\frac{dG}{dA} > \frac{dR}{dA} \quad (42)$$

En introduisant le facteur de calibration  $\phi$  dans l'équation précédente, la condition d'instabilité se simplifie à (42):

$$\frac{\delta \phi}{\delta \left[ \frac{a}{D} \right]} < -1 - \frac{\left[ \frac{\delta R}{R \delta a} \right]}{\left[ \frac{\delta C}{C \delta a} \right]} \quad (43)$$

Si  $R$  est indépendante de la variation de la longueur de fissure ( $da$ ) alors l'inégalité (43) sera analogue à la condition d'instabilité analysée par Williams et coll. (15). Gotham et Scurtton (44) rapportent que la rupture du PP à la température de la chambre dépend du type de

l'échantillon . Ils trouvent que l'échantillon fissuré au centre se rompt d'une manière fragile, cependant celui testé en tension compact casse d'une manière ductile pour les mêmes températures et vitesses de sollicitation. Ce phénomène peut être expliqué par la théorie de l'instabilité au déchirement (7) qui définit le module du déchirement intrinsèque  $T_{mat}$  (voir équation 35) comme une constante du matériau et le module de déchirement appliqué  $T_{app}$  comme un paramètre gouverné par la géométrie de l'échantillon et la configuration du chargement (compliance). Pour la flexion trois points le paramètre  $T_{app}$  est égale à  $\frac{2 B^2 S}{D^3}$  (46), l'instabilité apparaîtra si la condition suivante est accomplie (46):

$$T_{app} > T_{mat} \quad (44)$$

Les deux paramètres  $T_{app}$  et  $T_{mat}$  ne sont pas des constantes et varient ensemble aussitôt que la fissure procède à la propagation (45). Le paramètre  $T_{mat}$  diminue avec la vitesse de déformation. Pour les grandes vitesses de sollicitation, l'instabilité apparaît même avec la condition  $T_{app} < T_{mat}$  (46). Cette théorie a été appliquée avec succès pour la rupture des métaux ductiles (7), mais on trouve ses limitations pour les matériaux plastiques tenaces chargés d'élastomères car une zone d'endommagement significative et relativement confinée prend place dans la région du bout de la fissure et une propagation subcritique se produit avant l'instabilité (34). La zone endommagée n'est pas limitée juste à l'écoulement en cisaillement mais elle est composée d'une combinaison de mécanismes incluant craquelures, cavités et formation de vides aux alentours des particules élastomères (34-47). Pour ces situations, le calcul de  $T_{app}$  n'est pas simple et pourrait être acheminé à l'aide de l'hypothèse de séries de petits écoulements ou du type de Dugdale. Mais en général, les calculs sont complexes.

Les définitions d'instabilité données sont donc strictement mécaniques. Le problème essentiel de l'analyse expérimentale de l'instabilité est la définition précise de la courbe R, car cette dernière est fonction de la longueur de fissure, de son extension et de la vitesse de déformation de la zone plastique en tête de fissure. Différents mécanismes peuvent intervenir pour modifier la résistance à la fissuration tels que: l'échauffement adiabatique en tête de fissure

(48-49) ou des effets cinétiques. Dépendant de la géométrie de l'éprouvette, un modèle simplifié présente les conditions de stabilité ou d'instabilité et suppose que la résistance à la rupture est constante ( $R = G_c$ ), ainsi deux types de rupture sont possibles suivant la longueur de fissure initiale (fig 2.7). Pour un déplacement  $\Delta$  constant, la longueur de fissure  $a_{lim}$  correspond à la valeur maximale de  $G$  (géométrique) et sépare la courbe en deux domaines (fig 2.7):

Pour  $a < a_{lim}$  la rupture est instable car  $\frac{dG}{d\left[\frac{a}{D}\right]} > 0$

Pour  $a > a_{lim}$  la rupture est stable avec  $\frac{dG}{d\left[\frac{a}{D}\right]} < 0$

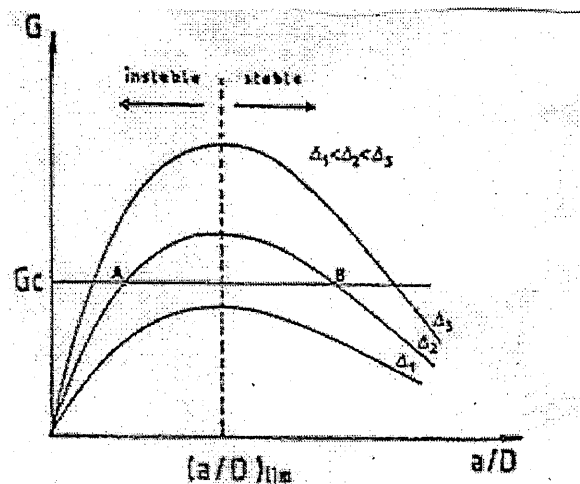


Figure 2.7: Évolution du taux d'énergie de déformation  $G$  en fonction de la longueur de fissure pour différents déplacements (Éprouvette de flexion trois points).

Donc pour des fissures courtes, la fracture devrait être systématiquement instable au départ puis devenir stable à la fin de la rupture. Or dans les polymères tenaces (5), une propagation stable est observée dans les zones sous les conditions d'instabilité; l'hypothèse de la résistance à la rupture ( $R = G_c = \text{Constante}$ ) n'est plus valide pour ces matériaux. Une autre hypothèse est avancée et suppose que la résistance augmente avec la propagation des fissures

dans ce domaine (fig 2.8). Pour des fissures plus longues, une instabilité peut apparaître dans la phase de propagation stable (fig 2.9). Vu-Khanh et De Charentenay décrivent cette rupture semi-ductile (5) et supposent qu'elle est liée surtout aux mécanismes de fissuration donc aux propriétés du matériau. D'un point de vue mécanique, ce dernier cas s'explique par le fait que la dérivée  $\frac{dR}{da}$  est négative et est inférieure à  $\frac{dG}{da}$  dans ce domaine (fig 2.9); cette instabilité intrinsèque est favorisée par l'accélération de la fissure.

Une distinction systématique doit être faite entre instabilité géométrique et instabilité intrinsèque. Les conditions de stabilité et d'instabilité d'une fissure en mouvement sont donc tantôt gouvernées par la géométrie pour une courbe R monotone croissante, tantôt gouvernées par le matériau pour une courbe R brusquement décroissante sous l'effet d'un processus physique. La formation de craquelures dans les polymères ductiles est montrée comme première source d'instabilité. Pour les faibles propagations de fissures, les craquelures existent mais sont métastables. Une intensité de contrainte critique associée à une vitesse de fissuration considérable amènera le système à une transition fragile-ductile (50). Il est donc important de connaître les différents mécanismes de rupture.

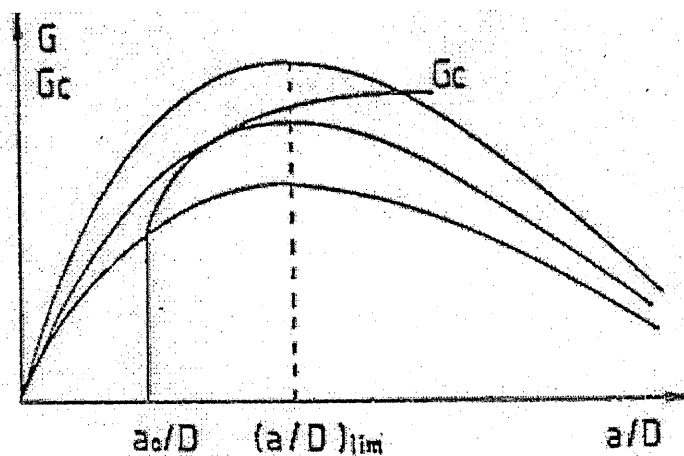


Figure 2.8: Variation de  $G_c$  pour la propagation de fissure stable sous les conditions d'instabilité (Éprouvette de flexion trois points)

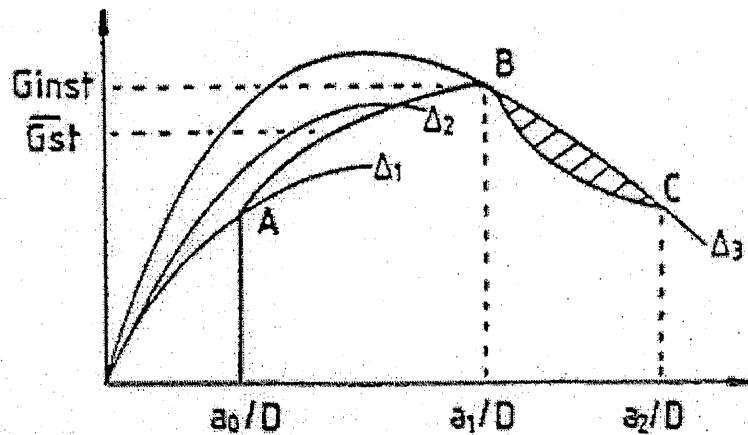


Figure 2.9: Variation de  $G_c$  dans le mode de rupture mixte pour les polymères semi-ductiles (Éprouvette de flexion trois points)

## 2.8 Mécanismes de déformation des polymères chargés d'élastomères

### 2.8.1 Généralités

L'amélioration de la ténacité des polymères thermoplastiques ou thermodurcissables, en-dessous de leurs températures de transition vitreuse  $T_g$ , est réalisée par l'incorporation de particules élastomères qui agissent comme concentrateur de contraintes et favorisent ainsi la déformation de la phase matricielle avant la rupture finale. Lorsque l'échantillon se déforme élastiquement et avant même l'extension de sa fissure, une zone endommagée est relativement confinée dans la région au bout de la fissure (33-34-47). Plusieurs mécanismes de déformation sont à la base de cet endommagement, ils sont de l'ordre de quatorze et ont été rapportés dans les alliages polymères à plusieurs phases (56). Chaque mécanisme contribue à l'absorption de l'énergie totale de déformation par une certaine fraction. Connaissant donc les mécanismes mis en jeu, la ténacité du matériau peut être rehaussée en modifiant les paramètres qui les favoriseraient. Afin d'identifier les différents mécanismes, plusieurs méthodes ont été utilisées; parmi lesquelles se trouve la microscopie électronique, la dilatométrie, la mesure de changement de volume en tension (1-53) et les mesures mécaniques en fatigue (55). La plupart de ces méthodes sont nommées dans la référence (55) avec leurs avantages et leurs limitations. Les

mécanismes peuvent apparaître simultanément ou séquentiellement autour du bout de la fissure et par la suite inter réagir dépendant du type de la particule, du degré de l'adhésion, du type de la matrice et des conditions d'opération (51-52). Par exemple, les micrographies des surfaces de rupture des polyamides chargés de particules de caoutchouc en butadiène, révèlent que le processus principal de dissipation d'énergie au-dessus de la transition vitreuse secondaire est l'écoulement en cisaillement qui s'accompagne d'une formation de vides dans les particules (53-54-20). Wu (20) a quantifié les différents mécanismes dans les polyamides chargés d'élastomères. Il a trouvé, lors de la déformation des nylons tenacifiés, qu'à peu près 75% de l'énergie dissipée est due à l'écoulement de la matrice tandis que les 25% restant sont dues à la présence de craquelures dans la matrice. La différence des proportions de l'énergie d'impact résulte de l'inégalité en grandeur de la zone de dissipation (20). H. J. Sue et A. F. Yee (51) rapportent que les mécanismes de déformation d'un alliage PA66/PPO changent de craquellement/écoulement en cisaillement à pontage/craquellement et à la rupture transparticulaire, selon les conditions de test (vitesse de déformation, température); excepté pour les basses températures, les grandes vitesses de sollicitations et les régions de rupture ayant un état de déformation plane où le mécanisme d'écoulement est supprimé pour laisser place au mécanisme de multiple craquelures. Dans les polyamides 6 chargés de polybutadiène (57), les PA/EPDM (58) et les nylon/PEgMA (59), le cisaillement et la formation de cavités sont les principaux mécanismes de déformation et il n'y a pas une participation évidente du craquellement dans l'absorption d'énergie (57-58). D'autres polymères comme le PVC tenacifié par élastomères, le PP/EPDM (59) et le RTPMMA ("rubber toughened poly (methyl-méthacrylate)") (55) développent le même processus de déformation que les différents polyamides cités ci-haut. Par contre le HIPS (1-55) absorbe son énergie principalement à travers les craquelures. L' ABS se déforme à l'aide de plusieurs mécanismes combinés (60) dont les principaux sont la formation de craquelures et l'écoulement de bandes de cisaillement; la balance entre les deux dépend du type de déformation appliquée (55).

Dans le but de mieux comprendre le mécanisme de tenacité, il est important de savoir les deux types de déformation de base: craquellement et écoulement en cisaillement.



### 2.8.2 Déformation par craquelures

Ce mécanisme est bien connu dans les polymères amorphes (1). Une craquelure est considérée comme une zone d'écoulement à faible densité, semblable à une petite fissure plane mais caractérisée par la liaison de ses deux surfaces à l'aide de nombreuses fibrilles minces de matière très étirée, dont le diamètre est compris entre 5 et 30 nm. Entre ces fibrilles, il existe des cavités qui représentent dans la plupart des cas 50% de la fraction volumique et la densité locale de la matière atteint la moitié de celle du polymère non déformé. Malgré la présence des cavités, les craquelures sont assez dures et la faible densité dans cette région est compensée par l'orientation des fibrilles. À la différence des fissures ouvertes, les craquelures sont capables de transmettre les contraintes et de supporter les charges qui sont comparables aux contraintes de rupture des polymères. L'énergie absorbée pour former et casser une craquelure singulière dans le PMMA est d'environ  $40\text{J/m}^2$  qui est proche de l'énergie de rupture de surface du polymère(1).

### 2.8.3 Critère de formation des craquelures

Les craquelures se forment sous une tension hydrostatique plutôt qu'une compression hydrostatique. Bowden et Osborough ont proposé un critère de contraintes de déformation critique pour les craquelures (61) comme suit:

$$\epsilon_{11} = \frac{1}{E} \left[ F(t, T^\circ) + \frac{D(t, T^\circ)}{(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})} \right] \quad (45)$$

où  $\epsilon_{11}$  est la déformation principale la plus grande. E est le module de Young.  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$ ,  $\sigma_{33}$  représentent les contraintes principales.  $F(t, T^\circ)$  et  $D(t, T^\circ)$  sont des paramètres qui dépendent du temps t et de la température  $T^\circ$ . Quand le terme de tension hydrostatique ( $\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}$ ) tend vers zéro, la déformation en tension responsable d'apparition de craquelures devient très large.

#### 2.8.4 Déformation par cisaillement

L'écoulement en cisaillement est un mécanisme de déformation propre au craquellement, il peut être homogène ou localisé entre des bandes de cisaillement. Contrairement au craquellement, l'écoulement tend à changer la forme de l'échantillon au cours de la déformation sous un volume constant.

#### 2.8.5 Critère de déformation par cisaillement

Les bandes d'écoulement se forment dans les plans de contraintes de cisaillement maximal qui correspondent à 45° par rapport à l'axe de la sollicitation en traction. Mais en pratique, cet angle est dévié de quelques degrés pour plusieurs raisons possibles, par exemple l'écoulement de la matrice du RTPA66 est à 55° par rapport à l'axe de traction (54).

Dans les polymères, la déformation par formation de bandes de cisaillement est affectée non seulement par la contrainte de cisaillement mais aussi par les contraintes hydrostatiques. Le critère modifié de Von Mises décrit correctement la déformation plastique des polymères (62):

$$\{(\sigma_{11}-\sigma_{22})^2 + (\sigma_{33}-\sigma_{11})^2 + (\sigma_{22}-\sigma_{33})^2\}^{1/2} = 3 \tau_0 - \mu_0 (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \quad (46)$$

$\sigma_{ii}$ : terme de contrainte principale avec  $i = 1, 2, 3$

$\tau_0$  et  $\mu_0$  sont les constantes du matériau

Pour retarder la propagation de la fissure, il faudrait que la contrainte d'apparition de craquellement soit élevée ou l'écoulement par cisaillement intervienne antérieurement si la rupture est ductile. Plusieurs travaux montrent que l'apparition de ces mécanismes dépendent de nombreux facteurs qui affectent par la suite la température de transition fragile-ductile.

### 2.8.6 Transition fragile-ductile

Dans les polymères ductiles chargés d'élastomères, comme les polyamides, le polypropylène, le polystyrène, ..., la transition fragile-ductile est observée lorsque les conditions expérimentales à savoir (température, taux de déformation, géométrie de l'échantillon, type de contrainte appliquée) et/ou les paramètres du matériau (concentration en élastomères, forme et taille des particules ou distance interparticulaire, température de transition vitreuse et le module de cisaillement de l'élastomère, propriétés de la matrice) sont variés. Chaque test et paramètre du matériau peut affecter les mécanismes de la rupture à différents degrés. La phase élastomère est considérée comme un élément essentiel pour activer le craquellement et favoriser l'écoulement de la matrice. Pour optimiser ces deux processus au cours de la déformation, la deuxième phase est choisie de bas module de cisaillement (1-63-64), à peu près égale au dixième de celui de la matrice (63-64), et de température de transition vitreuse  $T_g$  inférieure à celle de la matrice (59). Son effectif est gouverné par un certain nombre de facteurs qui influencent la résistance à l'impact et la transition fragile-ductile, parmi lesquelles on trouve:

- La concentration de la phase secondaire (1-2-58-64-67)
- La forme et la dispersion de la particule (58-65-67)
- Le niveau d'adhésion d'interface (1-66-67)
- La ductilité propre à la matrice et sa structure (1).

Hobbs (2) a développé une théorie pratiquée sur deux blends: Le PP/ Caoutchouc et le Nylon/ Caoutchouc. Il a montré que la transition fragile-ductile dépend du nombre d'interactions des champs de concentrations de contraintes définis autour des particules en caoutchouc; connaissant ce nombre, on peut prédire la variation de cette transition. Mais, puisque le nombre d'interactions est déterminé à l'aide de la fraction volumique du caoutchouc et de la forme de la particule, la température de transition fragile-ductile dépendra directement de ces paramètres. En regroupant les deux paramètres (concentration et diamètre de la particule), Wu (66) a trouvé que cette transition pour le blend nylon / Caoutchouc apparaît lorsque la distance interparticulaire atteint une valeur critique. Récemment, il a mis en évidence que le paramètre unique de contrôle de la transition est la valeur critique de l'épaisseur du ligament matricielle (68).

Pour une structure donnée et une géométrie fixée, la température de transition fragile-ductile dépend de la température de test et de la vitesse de déformation. La rupture fragile apparaît aux grandes vitesses de déformation et/ou aux basses températures. Par contre, la rupture ductile est favorisée par les hautes températures et les faibles vitesses. Entre les deux formes de déformation, la rupture est une compétition entre le durcissement et l'adoucissement. Aux faibles vitesses de sollicitation, l'énergie transformée en chaleur peut se dissiper en totalité dans le matériau. Mais pour les grandes vitesses de déformation, la chaleur transmise n'a pas suffisamment de temps pour sa conduction totale. Ce phénomène s'appelle la transition isotherme-adiabatique (69). Le changement en température n'affecte que peu la position de la transition isotherme-adiabatique, cependant il a un grand effet sur la température de transition fragile-ductile. La figure 1.11 montre, dans un semi-diagramme schématique, l'effet combiné de la température et du taux d'extension. La forme de chaque domaine de rupture diffère d'un polymère à un autre. La résistance à l'écoulement diminue avec la température mais la contrainte à la rupture n'est que peu affectée. Les critères de transition d'une rupture lente et stable à une rupture de grande vitesse et instable font généralement intervenir des phénomènes de relaxation moléculaires (70) ou des processus d'échauffement adiabatique en tête de la fissure (49-71).

Döll (48) a trouvé que 60% du taux de restitution d'énergie dans le PMMA est transformé en chaleur pour la formation de fibrilles dans les craquelures et que leur étirement demande 30 à 40% de l'énergie de rupture. Jang (72) attribue la transition de la stabilité à l'instabilité de la fissure dans le PP/Caoutchouc à une compétition entre l'écoulement en cisaillement et la rupture des craquelures; la cinétique de ces deux processus étant différente. Dans ce cas, la température de transition est définie par l'égalité de la contrainte d'initiation de craquelures et celle d'écoulement.

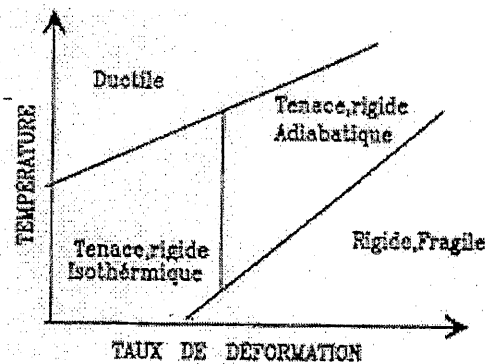


Figure 2.10: Effet combiné de temps-température sur le mode de rupture.

### 2.8.7 Méthodes de test de choc

Il existe une grande variété d'essais normalisés pour la mesure de la résistance au choc des polymères. La plupart de ces tests standards donnent une valeur à la quantité d'énergie absorbée par l'échantillon après rupture.

Les tests d'impact sont essentiellement qualitatifs et les résultats qu'ils donnent ne corrélient pas parfaitement avec la performance en service. Cependant, ils permettent de classer différents matériaux suivant leur résistance à l'impact.

## **2.9 Mélanges de polymères**

### 2.9.1 Introduction

Les mélanges de polymères sont, par définition, des mélanges physiques d'homopolymères ou de copolymères ayant des structures différentes. Ces matériaux sont principalement des systèmes polyphasés où la morphologie dépend entre autres de la composition et des conditions de mise en oeuvre. Ils peuvent se classer au point de vue thermodynamique en mélanges miscibles (monophasés) ou immiscibles (hétérophasés). Les mélanges miscibles sont homologues s'il s'agit du mélange du même polymère, (e.g., différentes fractions de

polystyrène) ou hétérogènes si les deux polymères mélangés sont différents. Le terme alliage a été suggéré par Utracki (1990) pour désigner les mélanges de polymères immiscibles dans lesquels les propriétés interfaciales ont été modifiées par une technique de compatibilisation (ajout d'un troisième composant ou procédé réactif).

Les principales propriétés physiques visées par les mélanges de polymères selon le nombre de brevets développés (Utracki, 1990) sont en ordre de priorité: la résistance à l'impact (ex. Polybutadiène/polystyrène; terpolymère éthylène-propylène-diène/polyamide), le rapport coût / mise en forme (ex. Polychlorure de vinyle/acrylique; polyéthylène terephthalate/polycarbonate) et l'isolation de la chaleur (ex. Oxyde de polyphénylène / polyamide). Les mélanges de polymères sont surtout utilisés dans l'industrie automobile et dans la fabrication des machines de bureau.

## 2.9.2 Morphologie des mélanges de polymères

La principale difficulté rencontrée dans la préparation de mélanges de polymères de qualité est l'immiscibilité (séparation des phases bien prononcée) quasi générale des polymères de structure chimique différente. Celle-ci est due à la disparité des polarités des homopolymères, laquelle est une conséquence des valeurs élevées de tension interfaciale qui résultent en une faible adhésion des composants à l'interface. Pour les mélanges immiscibles, la morphologie et la stabilité à la coalescence de la phase dispersée sont contrôlées par la composition, les propriétés viscoélastiques et interfaciales du mélange et les conditions de mise en forme.

La phase mineure d'un mélange de polymères immiscibles est déformable, donc une ample plage de formes et de tailles peuvent être obtenues lors de la mise en forme. En général, la taille de la phase dispersée peut varier entre 0.1  $\mu\text{m}$  et 20  $\mu\text{m}$ . Différentes formes telles que sphères, ellipses, cylindres et lamelles peuvent être observées (Favis et Chalifoux, 1987).

Étant donné que la plupart des mélanges de polymères forment des systèmes immiscibles, l'étude de la morphologie (terme utilisé pour décrire la forme et la taille des particules) joue un

rôle très important dans la détermination des propriétés physiques finales du mélange telles que: la résistance à l'impact (Wu, 1985; Hobbs, 1982, Borggreve et al., 1989), les propriétés d'allongement (Van Gheluwe et al., 1988), la perméabilité (Subramanian, 1985, 1987, Kamal et al. 1984) et les propriétés rhéologiques (Han et al., 1975, 1981, Wu, 1987, Utracki, 1990, Aoki, 1986, 1987, Serpe, 1990).

Plusieurs paramètres doivent être considérés lors de la réalisation d'un mélange afin de contrôler la déformation et l'éclatement de la phase dispersée: les rapports de viscosité et d'élasticité, la tension interfaciale, la composition du mélange et les contraintes imposées lors du mélange.

A cause du phénomène d'immiscibilité, les mélanges de polymères ont souvent des propriétés inférieures ou au mieux intermédiaires à celles de leurs composants. Ainsi, il importe qu'il y ait une bonne adhésion entre les deux phases, autrement dit, à l'interface des polymères. Ceci dépend de la nature des composants et de la morphologie du système. Avec ce but visé, il est possible d'améliorer la compatibilité des constituants, c'est à dire leur adhésion interfaciale, en utilisant des méthodes telles que l'ajout d'un troisième composant (généralement un copolymère) ou l'utilisation d'un procédé réactif pour générer un copolymère in-situ.

L'influence du troisième composant à l'interface peut être résumer de la manière suivante:

- a) il provoque une diminution de la taille de la phase dispersée en réduisant la tension interfaciale.
- b) il permet une dispersion plus fine durant le mélange
- c) il produit une augmentation de l'adhésion entre les phases
- d) il y a une diminution des effets de coalescence parce que la zone interfaciale réduit le contact entre les deux phases et stabilise le mélange pour empêcher la ségrégation entre les polymères et il améliore les propriétés mécaniques en général, particulièrement celles à haute déformation (résistance à l'impact et allongement à la rupture).

### 2.9.3 Propriétés mécaniques des mélanges de polymères

Les propriétés mécaniques des mélanges de polymères sont déterminées par la nature et la structure de base des chaînes macromoléculaires. Les mécanismes de déformation de ces matériaux peuvent être très différents suivant la température et les conditions de sollicitation. Par leur structure en chaînes moléculaires, ils manifestent un comportement viscoélastique. A basse température ou à grande vitesse de sollicitation, les polymères présentent généralement un comportement de type fragile. Par contre, aux températures élevées ou aux faibles vitesses de sollicitation, leur comportement est plutôt de type ductile. Entre les deux formes de déformation, la rupture est une compétition entre le durcissement et l'adoucissement.

La rupture fragile se produit sans déformation appréciable du matériau. Elle est la conséquence de la croissance et de la rupture de craquelures bien localisées. Par contre, la rupture ductile fait suite à une extension de bandes de glissement conduisant à la striction. Elle laisse apparaître des étirements importants qui sont le résultat de l'instabilité de très grandes déformations locales engendrées au voisinage des hétérogénéités. Dans une rupture semi-ductile, il y a simultanément une multiplication de craquelures et une extension de glissements avant la rupture finale; l'étirement est peu important (Bucknall, 1977).

L'amélioration de la tenacité des polymères fragiles, thermoplastiques ou thermodurcissables, en-dessous de leur température de transition vitreuse  $T_g$ , est réalisée par l'incorporation de particules élastomères qui agissent comme concentrateur de contraintes et favorisent ainsi la déformation de la matrice avant la rupture finale.

Lorsque l'échantillon se déforme élastiquement et avant même l'extension de sa fissure, une zone endommagée est relativement confinée dans la région au bout de la fissure (Narisawa et Takimori, 1988). Plusieurs mécanismes de déformation ont été suggérés (Bucknall, 1977; Kramer, 1982, Creton et al., 1992, Brown, 1991 et 1993 ) pour expliquer cet endommagement dont chacun contribue à l'absorption de l'énergie totale de déformation par une certaine fraction. Ces mécanismes peuvent apparaître simultanément ou séquentiellement autour du bout de la fissure dépendant du type de la particule (concentration en élastomères, forme et taille des particules ou distance interparticulaire,  $T_g$  et du module de cisaillement de l'élastomère), du degré d'adhésion, du type de matrice et des conditions d'opération. Ils sont essentiellement la formation de craquelures et l'écoulement en cisaillement.



D'un point de vue mécanique, une tension appliquée au matériau se traduit par une superposition d'une contrainte de cisaillement qui tend à modifier la forme de l'éprouvette et d'une contrainte tri-axiale qui en modifie le volume. En augmentant la contrainte appliquée, le matériau peut se déformer par cisaillement si la composante de cisaillement atteint la contrainte au seuil d'écoulement, ou par craquelures si la contrainte tri-axiale atteint le seuil de cavitation. Les deux types de déformation des polymères (craquelures ou cisaillement) sont décrits plus haut.

#### 2.9.4 Rhéologie des mélanges de polymères

L'étude du comportement à l'écoulement a plusieurs utilités dont la plus importante est probablement de prédire et d'optimiser les conditions de transformations des matières plastiques. Sous certaines conditions, elle permet également de cerner les conditions pour l'obtention de morphologies désirées et de mesurer l'effet de ces morphologies. La mesure des fonctions rhéologiques est également utilisée pour relier ces dernières aux paramètres structuraux du matériau. La compréhension du comportement rhéologique de mélange de polymères dépend de la connaissance de plusieurs facteurs: 1) le degré de miscibilité, 2) les caractéristiques morphologiques, c'est à dire la taille et la forme des domaines et les propriétés de l'interface et 3) la rhéologie des systèmes polyphasés. Même si des nombreux travaux ont été effectués dans ces trois domaines, la compréhension est loin d'être complète et on est souvent limité à des relations empiriques pour décrire le comportement. La théorie pour des systèmes polyphasés est établie seulement pour des cas limités comme par exemple pour l'écoulement de liquides chargés de particules indéformables.

Dans les mélanges immiscibles, la déformation appliquée change la morphologie et la réponse rhéologique peut être donc modifiée. En général, plus la déformation est grande plus le changement de la morphologie est important et par le fait même, plus accentués sont les effets sur la rhéologie. Le rapport entre la morphologie et la rhéologie dépend du processus de malaxage. La dépendance de la contrainte est souvent plus prononcée que la dépendance de la composition du mélange. La rhéologie des mélanges de polymères fondus montre en général une dépendance non additive avec la composition. Par conséquent, des déviations positives, négatives

et même positives-négatives par rapport à la règle d'additivité peuvent être observées (Utracki, 1989).

En général, l'introduction d'une deuxième phase induit une augmentation de la viscosité, c'est à dire, une augmentation des fractions volumiques des constituants provoquera donc une augmentation de la viscosité. On prévoit donc une déviation positive de la viscosité en fonction de la fraction volumique, ce qui a été observé à plusieurs reprises (Han et King, 1980). D'autres exemples donnant des déviations positives peuvent être les mélanges homogènes avec des interactions non-répulsives ou de mélanges immiscibles se comportant comme des émulsions. Ces mélanges sont caractérisés par de fortes interactions entre les phases à cause d'une compatibilisation ou d'interactions spécifiques.

Des informations intéressantes peuvent également être obtenues de l'examen des copolymères en bloc puisqu'ils sont constitués de phases distinctes lesquelles peuvent être reliées par des liens chimiques à travers l'interface. En changeant la nature des blocs, on peut varier l'énergie interfaciale, donc contrôler la morphologie et les interactions entre les domaines. Puisque les interactions entre les domaines sont fortes, on associe leur comportement à celui d'émulsions. On prévoit alors une déviation positive pour la viscosité ainsi que la présence de contraintes normales et la dépendance des propriétés sur le temps.

On peut également observer un comportement mixte, c'est à dire des déviations positives et négatives selon la région de concentration. Pour ces systèmes, le passage d'une déviation à l'autre est relié à un changement de morphologie. Le point d'inflexion des courbes correspond à la région d'inversion des phases.

### 3. PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES

#### 3.1 INTRODUCTION

Le travail exposé dans ce chapitre traite des différentes procédures expérimentales envisagées pour l'étude des propriétés de rupture du mélange PS/EPR/AI (AI = agent interfacial). Une présentation du matériau et de la procédure de préparation des échantillons précèdent l'explication des différents tests appliqués (statique et dynamique). Une autre partie expose un aperçu sur la méthode de calcul utilisée pour la détermination des facteurs de correction géométriques  $\Phi$  et  $\Phi_1$ , ces derniers permettent de déduire l'énergie totale dissipée respectivement dans une rupture fragile et une rupture semi-ductile à partir des modèles présentés auparavant (chapitre 1).

Le mode de préparation des échantillons destinés à l'observation au microscope électronique à balayage va clore ce chapitre.

#### 3.2 Matériaux utilisés

Le mélange étudié est constitué d'une matrice de 80% de polystyrène (PS) obtenu de Dow Chemical (Nom commercial: Styron D685,  $\rho = 1.05$  g/ml ) et 20% d'un copolymère constitué de 54% d'éthylène et 46% de propylène (EPR) fourni par Exxon Chemical (Nom commercial: Vistalon V-504,  $\rho = 0.85$  g/ml ). Le PS se présente sous forme de granulés; son poids moléculaire est de 275400 g/mol et l'EPR est obtenu sous la forme de bloc de caoutchouc; son poids moléculaire est de 173000 g/mol. ( voir tableau 3.1)

Deux types d'agent interfacial ont été choisis selon leur disponibilité sur le marché:

a) deux copolymères tribloc de styrène et butadiène hydrogéné ayant différents poids moléculaires. Les segments latéraux sont de polystyrène et le segment central est de caoutchouc. Après l'hydrogénation du bloc de polybutadiène du milieu, il devient un copolymère aléatoire d'éthylène (produit à partir de 1,4-polybutadiène) et de butylène (produit à partir de 1,2-polybutadiène). Ces agents interfaciaux ont été fournis par Shell Development Co. et sont les suivants: G1651 (SEBS-3) (K1) et Kraton G1652 (SEBS-2) (K2) ( voir tableau 3.2).

Les concentrations d'agent interfacial utilisées dans les mélanges pour l'étude de la morphologie sont les suivantes: 2.5, 5, 10, 15, 20, 30 %. Il est à noter que toutes les concentrations utilisées dans ce travail sont données en terme de fraction volumique et toutes les proportions d'agent interfacial sont basées sur le volume de la phase dispersée.

TABLEAU 3.1: PROPRIÉTÉS CARACTÉRISTIQUES DES MATÉRIAUX

Matériau	Nom commercial	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Densité (g/ml)	Tg (°C)
PS	Styron D685	125000	275400	1.05	108
EPR	Vistalon V-504	69000	173000	0.85	-38

TABLEAU 3.2: PROPRIÉTÉS CARACTÉRISTIQUES DES AGENTS INTERFACIAUX

Agent interfacial (référence)	Nom commercial	% PS	Copol. Mn * 10 <sup>3</sup>	Bloc latéral Mn * 10 <sup>-3</sup>	Bloc central Mn * 10 <sup>-3</sup>	Gravité spécifique
SEBS-3 (tribloc)	Kraton G 1651	29	174	29	116	0.91
SEBS-2 (tribloc)	Kraton G 1652	29	50	7.5	35	0.91

### 3.3 Conditions opératoires d'extrusion

Les mélanges sous forme de granulés ont été extrudés. La technique d'extrusion consiste à partir de polymères en grains ou en poudre, de fluidifier et mélanger les matériaux. L'extrudeuse utilisée est une bis-vis de 956 mm de longueur . Elle est divisée en huit cellules chauffantes et indépendantes ce qui permet d'avoir un gradient de température croissant de la

première à la dernière cellule. ( voir tableau 3.3). La température de la dernière cellule (température de sortie) est programmée à la température de fusion du mélange. Après l'extrusion, les extrudats ont été refroidis rapidement dans un bain d'eau et puis granulés, et ensuite utilisés dans la presse à injecter.

### 3.4 Conditions opératoires d'injection

L'injection est une méthode permettant de fabriquer directement nos éprouvettes de test normalisées à partir des extrudats. (voir tableau 3.4 conditions de mise en oeuvre du moulage par injection). Les éprouvettes de test de traction utilisées sont du type MI de la norme ASTM D 638M (figure 3.2) tandis que celles utilisées pour la flexion trois points (figure 3.3) (ASTM D 790M) seront découpées dans des plaques de 120 \* 75 \* 6 mm.

TABLEAU 3.3: CONDITIONS OPÉRATOIRES D'EXTRUSION

Composition vol.*	Débit (g/min)	Pression (mmhg)	T filière (°C)
80/20/0	175	330	203
80/20/2.5 K1	132	330	203
80/20/5 K1	182	380	204
80/20/10 K1	177	380	204
80/20/15 K1	130	350	206
80/20/20 K1	140	360	202
80/20/30 K1	146	360	204
80/20/2.5 K2	168	370	203
80/20/5 K2	160	360	202
80/20/10 K2	154	360	203
80/20/15 K2	164	330	203
80/20/20 K2	170	350	203
80/20/30 K2	124	310	204

\* Toutes les compositions sont en fraction volumique et l'AI est exprimé en fonction du volume de la phase dispersée.

*Note: tous les mélanges contiennent 0.1% massique d'IRGANOX 1010.*

TABLEAU 3.4: CONDITIONS DE MISE EN OEUVRE DU MOULAGE PAR INJECTION

Conditions de mise en oeuvre	
Profil de température (°C)	240/230/210/180
Température du moule (°C)	62
Pression d'injection (bar)	150
Vitesse d'injection (mm/s)	70
Vitesse de la vis (rpm)	40
Temps de maintien (sec)	10
Pression de maintien (bar)	50
Quantité de dosage (metering stroke/mm)	53.5 (plaque 6mm: 80)
Temps de refroidissement (sec)	20 (plaque 6mm:30sec)

Avant de commencer à parler de la préparation des éprouvettes de test, récapitulons la première colonne du tableau 3.3 afin de bien comprendre le système étudié.

Nous avons en fait trois systèmes à étudier (a, b, c) et deux interfaces différents:

- a) PS / EPR appelé système non compatibilisé (NC)
- b) PS / EPR / K1
- c) PS/ EPR / K2

K1 et K2 les agents interfaciaux sont des copolymères de PS / EPR constitués des molécules identiques mais de masses moléculaires différentes. K1 qui à la masse moléculaire la plus élevée est constitué de chaînes moléculaires longues tandis que K2 constitué de chaînes moléculaires courtes à la masse moléculaire la plus faible.

### 3.5 Préparation des éprouvettes de tests

Après moulage, les plaques destinées aux tests de flexion sont coupées en deux parties égales selon la largeur, à l'aide d'une scie circulaire. Chaque partie est ensuite découpée en 6 échantillons de dimensions (50 \* 10 \* 6 mm) dans le sens de l'écoulement d'injection ce qui nous donne au total un lot de 12 échantillons pour chaque constituant du mélange ( voir tableau 3.3 pour les compositions). Une préfissure est initiée suivant la largeur de l'éprouvette. La fissure

est créée au centre de l'éprouvette et dans le sens perpendiculaire à la direction de l'écoulement d'injection. Les échantillons sont classés par groupe de 12. Dans chaque groupe, l'entaille varie d'une éprouvette à l'autre de telle sorte que le rapport  $a/D$  (longueur de la fissure sur largeur de l'éprouvette) varie de 5% à 80%.

À l'aide d'un système spécialement conçu, l'entaille finale est appliquée par l'impact d'une lame de rasoir parfaitement aiguisée. Cette entaille vient s'ajouter au bout de la préfissure initiale (voir figure 3.3).

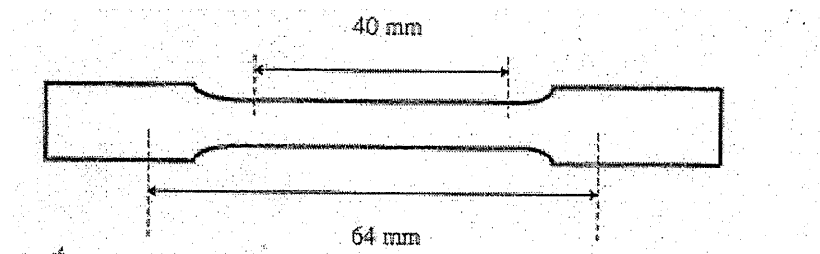


Figure 3.2: Éprouvette de type MI pour le test de traction

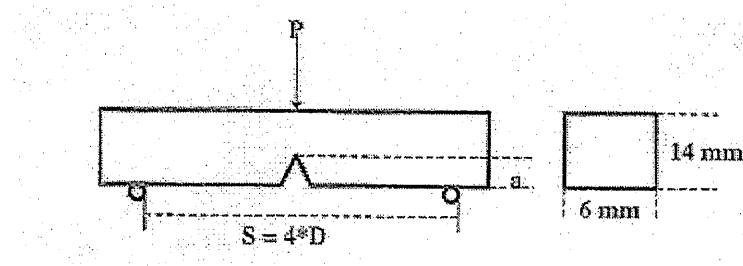


Figure 3.3: Dimensions de l'échantillon de flexion trois points

Les échantillons sont gardés et testés dans une salle où l'humidité relative est maintenue à 50%. Toutes les machines de test sont équipées d'une chambre pour le contrôle de la température de test.

### 3.6 Test de traction

Les tests de tension sont réalisés sur une machine Instron (Modèle 4206) sur les éprouvettes de type MI d'épaisseur 3 mm (figure 3.2). Ces essais sont menés à une vitesse de sollicitation de 10 mm/mn à la température ambiante sur tous nos différents échantillons à savoir: NC (non compatibilisé), PS, K<sub>1</sub> 2.5, K<sub>1</sub> 5, K<sub>1</sub> 10, K<sub>1</sub> 15, K<sub>1</sub> 20, K<sub>1</sub> 30, K<sub>2</sub> 2.5, K<sub>2</sub> 5, K<sub>2</sub> 10, K<sub>2</sub> 15, K<sub>2</sub> 20, K<sub>2</sub> 30.

### 3.7 Test de flexion trois points et d'impact Charpy

Les tests de flexion trois points sont réalisés pour une large gamme de température à une vitesse de sollicitation de 100 mm/mn sur la machine Instron (Modèle 4206) (tableau 3.5). Pour chaque température et chaque vitesse de test, un groupe de douze échantillons de même dimension, mais de longueurs de fissure différentes allant de 5% à 80% par rapport à la largeur, est mis dans une chambre hermétique porté à une température constante pendant au moins une demi-heure hormis l'essai à température ambiante. Une attente de quelques minutes est nécessaire entre deux essais de la même série afin de rétablir l'équilibre thermique. Pour les faibles vitesses de sollicitation et allant jusqu'à 500 mm/mn, les tests ont été menés sur la machine Instron instrumenté de modèle 4206.

Pour les grandes vitesses au delà de 1 m/s, les échantillons ont été testés au choc Charpy. L'appareil d'impact Charpy a été instrumenté et une chambre expérimentale de température a été spécialement conçue pour ce dernier. La vitesse du marteau au moment de l'impact est de 2.5 m/s. Afin de diminuer les mouvements harmoniques causés par le rebond du marteau de choc au cours du chargement, une faible quantité de plasticine très molle est placée avant chaque test au bout de la partie d'impact de ce dernier servant lieu de contact avec notre échantillon.

L'énergie de rupture absorbée par l'échantillon, durant l'essai de flexion trois points, est donnée par la surface sous la courbe de charge-déplacement. Le tracé de la courbe et les valeurs numériques résultantes du test sont transmis automatiquement à l'ordinateur.



La distance S, prise entre les supports est déterminée selon le critère  $S = 4D$ , suggérée par la méthode de flexion standard ASTM E399 (11).

TABLEAU 3.5 (a, b): DONNÉES SUR LES VITESSES ET LES TEMPÉRATURES.

a) sur l'Instron:

Vitesse Température (°C)	1 mm/mn	10 mm/mn	100 mm/mn	500 mm/mn
-40			k2 30, k1 30, NC	
-30			k2 30, k1 30, NC	
-20			k2 30, k1 30, NC	
-10			NC, Lot K1, K2	
0			k2 30, k1 30, NC	
10			k2 30, k1 30, NC	
23	K1 30, NC, K2 30	K1 30, NC, K2 30	NC, Lot K1 , Lot K2	K1 30, NC, K2 30
30			K1 30, NC, K2 30	
40			K1 30, NC, K2 30	

b) Impact Charpy :

Vitesse Température (°C)	2.5 m/s
-40	K2 30
-30	K2 30
-20	K2 30
-10	K2 30
0	K2 30
10	K2 30
23	PS, Lot K1, NC Lot K2
30	K1 30,NC,K2 30
40	K1 30,NC,K2 30
50	K1 30, NC
60	K1 30, NC,
70	K1 30, NC
80	K1 30, NC

Lot K1: K1 2.5, K1 5, K1 10, K1 15, K1 20, K1 30. Idem pour le lot K2.

### 3.7.1 Détermination des facteurs de calibration $\phi$ et $\phi_1$

À l'aide d'un micromètre optique, les longueurs de la fissure initiale et de sa propagation ductile sont mesurées sur les faciès de rupture de l'éprouvette rompue en flexion. Les faciès de surfaces rompues d'une façon fragile et semi-ductile sont schématisés respectivement aux figures 3.4a et 3.4b.

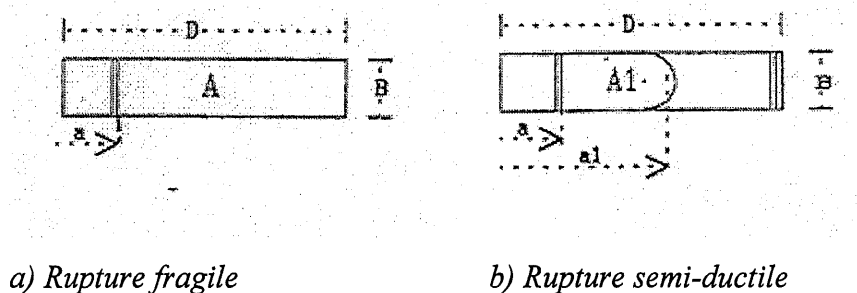


Figure 3.4: Schémas de surfaces fracturées en flexion.

- a longueur de fissure initiale
- $a_1$  longueur de la propagation ductile ajoutée à la longueur de la fissure initiale
- D largeur de l'éprouvette de flexion trois points
- B l'épaisseur de l'éprouvette
- $A_1$  surface de propagation ductile.  $A_1 = (a_1 - a) B$

Les facteurs de calibration géométrique  $\phi$  et  $\phi_1$  correspondent respectivement à une longueur de fissure relative  $a/D$  pour une rupture fragile et au rapport  $a_1/D$  pour une rupture semi-ductile (équation 22). En pratique, ces valeurs sont tirées du tableau A1 pour la flexion trois points (annexe A). Un programme fait sur Matlab nous a permis de vérifier tous ces résultats. Les énergies absorbées par le matériau dans des ruptures fragile et semi-ductile sont reliées aux facteurs de calibration  $\phi$  et  $\phi_1$  respectivement dans l'équation 23 et l'équation 33.

### 3.7.2 Détermination de la température de transition fragile-ductile ( $T_{B-D}$ )

Pour une structure donnée et une géométrie fixée, la température de transition fragile-ductile dépend de la température de test et de la vitesse de déformation. La forme de chaque domaine de rupture diffère d'un polymère à un autre. L'apparition d'un pic à une température donnée caractérise toujours le passage de la transition fragile à la transition ductile. Les températures de transition fragile-ductile seront calculées uniquement sur les échantillons NC, K1 30, et K2 30.

### 3.7.3 Calcul du temps de rupture

Les temps de rupture des échantillons NC, K1 30, et K2 30 seront déduits des courbes *Force en fonction du déplacement* obtenues par les tests d'Impact Charpy et flexion trois points (figure 3.5 et 3.6).

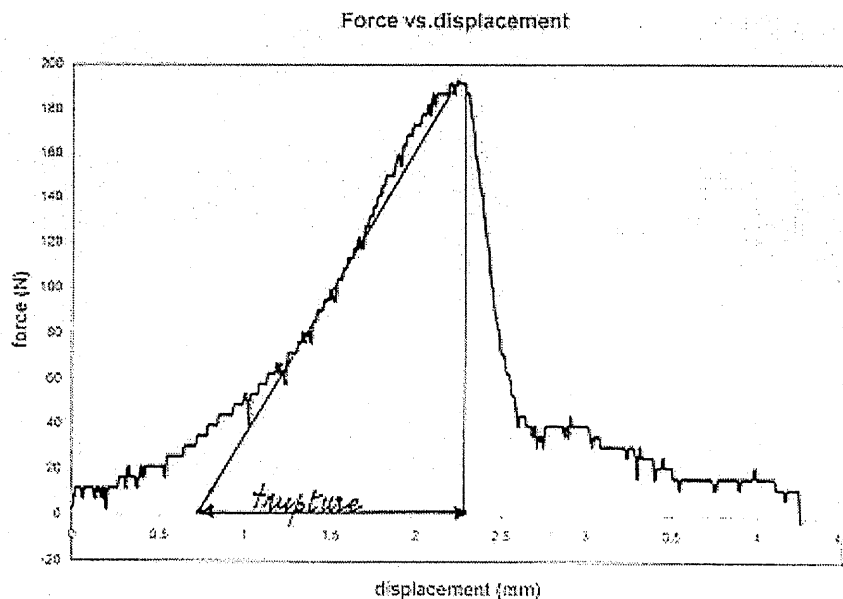


Figure 3.5\_ Courbe de la force en fonction du déplacement pour un essai Impact Charpy.

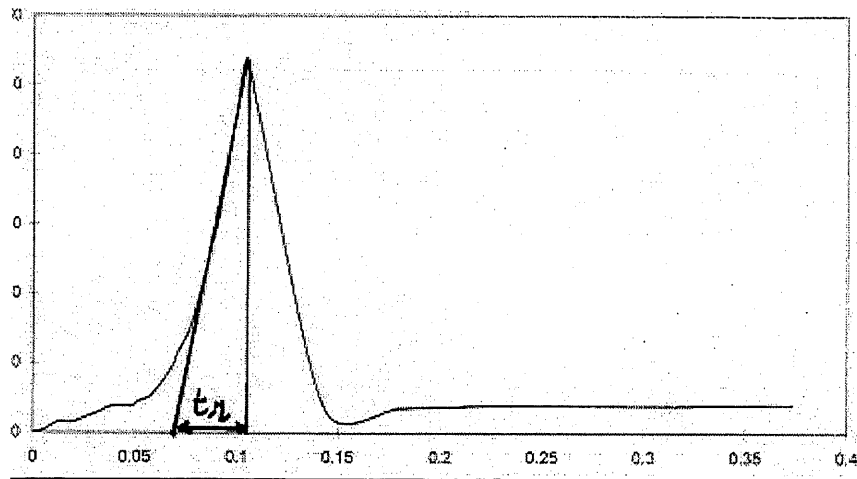


Figure 3.6 Courbe de la force en fonction du déplacement pour un essai Flexion trois points.

#### 3.7.4 Analyse des propriétés viscoélastiques (DMTA)

Les essais de DMTA (Dynamical Mechanical Thermal Analyser) sont conduits sur un échantillon de dimensions 22 mm, 8 mm, 2 mm à l'aide de l'appareil DMTA modèle MKII de Polymer Laboratory à l'Institut de Matériaux Industriels à Boucherville. L'échantillon de test est soumis à une flexion simple par l'intermédiaire de la fréquence appliquée, la température est ensuite balayée de  $-120^{\circ}\text{C}$  à  $120^{\circ}\text{C}$ . Les tests ont été menés à quatre différentes fréquences (0.1hz, 1hz, 10hz, 30hz) et les propriétés viscoélastiques du matériau à savoir  $E'$ ,  $E''$ ,  $\tan \delta$  sont obtenus en fonction de la température.

$E'$  est appelé le module de conservation car il caractérise la partie d'énergie accumulée sous forme élastique et récupérable.

$E''$  est appelé le module de perte car il caractérise l'énergie dissipée par frottements internes dus au caractère visqueux du matériau viscoélastique.

$\tan \delta$  est la tangente de l'angle de perte

Pour chaque fréquence, la température de transition vitreuse est déduite du tracé de la tangente  $\delta$ .  $E''$  (de même que  $\tan \delta$  qui a une allure similaire) est lié aux possibilités de mouvement des segments de chaînes de la phase amorphe. Ceux-ci se situeront à températures

plus élevées d'autant plus que les segments mis en mouvements seront plus importants. Le maximum se situe à la fréquence de résonance c'est à dire à la fréquence pour laquelle le segment peut le mieux suivre dans son mouvement les variations du champ. Ceci nous permet évidemment d'établir des relations entre la structure et les propriétés mécaniques du matériau si l'on peut notamment identifier la nature des segments responsables d'une relaxation déterminée.

En effet, conformément à la théorie de WLF, les maxima de  $\tan \delta$  se déplacent vers les hautes températures lorsque la fréquence de sollicitation augmente ( $T_g$  augmente avec la fréquence).

Pour pouvoir comparer les températures de relaxation avec les températures de transition fragile- ductile obtenues par les tests d'impact Charpy et de flexion trois points (parce que pour les polymères tenaces, la cause de la transition fragile-ductile a été souvent attribuée à la température de transition vitreuse de la phase caoutchoutique (1) ), il faudrait que la déformation provoquée par la fréquence équivalente correspondant au chargement en impact Charpy et en flexion trois points soit la même que celle obtenue en DMTA.

Cette fréquence est déduite du temps de rupture ( $t_f = t_r$ ) enregistré sur la courbe chargement en fonction de la déflection. Cette fréquence équivalente est égale alors à  $(1/2t_f)$ . Pour faire cette comparaison, nous utiliserons la méthode de superposition temps-température qui peut être exprimée par l'équation d'Arrhénius à savoir:

$$f = A \exp (-\Delta H / RT)$$

f est la fréquence de test

A est une constante

$\Delta H$  est l'énergie d'activation

R est la constante des gaz

T est la température (K) =  $T_g$

$$\ln f = \ln A - \Delta H / RT$$

À partir du tracé  $\ln f$  ( $f = 0.1, 1, 10, 30$  hertz ) en fonction de  $1/T$ , ( $T = T_g$  correspondant à chaque valeur de  $f$  choisie ), on peut déterminer  $\ln A$  et  $-\Delta H / R$  et ensuite déduire la température de transition vitreuse qui correspond à la fréquence.

### 3.8 Test de relaxation

Les tests de relaxation seront nécessaires à réaliser après ceux du DMTA, parce que ce dernier concerne surtout les déformations faibles. Puisque le choc induit des grandes déformations, il serait important de faire des tests de relaxation à différents niveaux de déformation.

Dans ce cas, on impose à un échantillon dans des conditions bien spécifiées une déformation constante et on suit l'évolution de la contrainte induite dans le matériau au cours du temps. Ces tests de relaxation seront effectués sur la machine Instron (modèle TT-D). Des niveaux de déformation sur la courbe de traction des échantillons choisis seront définis. Ces courbes de traction ont été réalisées sur l'Instron à une vitesse de 10 mm/mn. Nous prendrons quatre déformations à savoir deux dans la partie linéaire, ensuite une de chaque côté du seuil d'écoulement haut. Les relaxations de la contrainte pour les quatres déformations seront enregistrées à quatre différentes températures à savoir deux températures dans la région de rupture fragile et deux dans la région de rupture ductile ceci dans le but de tracer les courbes isochrones en utilisant le modèle d'Eyring (89) pour l'écoulement dans les solides. Ce modèle fournit une base pour l'analyse car il permet de faire la corrélation entre les effets de température et du taux de déformation sur l'écoulement des contraintes. Les équations qui découlent de ce modèle font intervenir la notion de barrière énergétique dans les solides ainsi que le volume d'activation et s'écrivent de la manière suivante:

$$\dot{\varepsilon}_y = \dot{\varepsilon}_0 \exp \left[ - \left( \frac{\Delta H}{R T} \right) \right] \exp \left[ \frac{\sigma_y V^*}{2 R T} \right] \quad (47)$$

Dans l'analyse des mesures de contrainte à différents taux de déformation, il est préférable d'arranger cette équation sous la forme:

$$\frac{\sigma_y}{T} = \left( \frac{2}{V^*} \right) \left[ \left( \frac{\Delta H}{T} \right) + 2.303R \log \left( \frac{\dot{\epsilon}_y}{\dot{\epsilon}_0} \right) \right] \quad (48)$$

Le graphe  $\left( \frac{\sigma_y}{T} \right)$  vs  $\log_{10} \frac{1}{T}$  nous permettra alors de déterminer le volume d'activation

$V^*$  ainsi que l'enthalpie d'activation  $\Delta H$  des différents constituants dans le mélange .

$$\Delta H = \frac{2.303 R (X_2 - X_1)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (49)$$

et

$$V^* = \frac{2(2.303) R}{\text{Pente}} \quad (50)$$

### 3.9 Préparation des échantillons pour l'observation au microscope

L'observation des surfaces de rupture des échantillons sera faite sur le microscope à balayage de type JEOL JSM-840A. Les éprouvettes testées en flexion trois points (Instron), et en impact Charpy seront sectionnées d'environ 1 mm du côté de leurs surfaces de rupture. À l'aide d'un appareil d'électrodéposition, une couche d'Or/Palladium sera projetée sous vide sur ces surfaces pour les rendre conductrices ceci dans le but d'avoir une image claire et visible au microscope.

## CHAPITRE 4

### 4. RÉSULTATS ET DISCUSSION

#### 4.1 Introduction

La première partie de ce chapitre présente les résultats de test de traction à température ambiante.

La deuxième partie est consacrée aux résultats d'essais de flexion trois points (Instron) faits à plusieurs vitesses de sollicitation et à différentes températures ainsi qu'aux essais d'impact Charpy effectués à différentes températures et à vitesse constante.

Les propriétés mécaniques de la rupture sont alors déduites des différents modèles appliqués selon le type de rupture résultant.

La troisième partie est consacrée aux résultats de la détermination de la température de transition fragile-ductile ainsi qu'aux tests de caractérisation du mélange (DMTA, Dynamic Mechanical Thermal Analysis) qui, à l'aide des valeurs de la tangente  $\delta$  donnent les températures de transition vitreuse des deux phases à chaque fréquence. L'étude de la relaxation moléculaire sera abordée dans ce paragraphe.

Une quatrième partie analysera les résultats des différents tests de relaxation effectués sur la machine Instron.

L'étude sera complétée par l'observation microscopique des surfaces de rupture en flexion trois points et impact Charpy afin d'expliquer les déformations mises en jeu dans le matériau au cours de la fissuration.

#### 4.2 Résultats des tests de traction

Les essais de traction ont été effectués sur tous les échantillons à savoir (PS, NC, Lot K1, Lot K2). Tous les résultats obtenus ainsi que les différentes courbes de traction se retrouvent en



Annexe B. Ce test de traction a été réalisé à température ambiante et à une vitesse de 10 mm/mn car une vitesse faible permettra à température constante une déformation macromoléculaire plus facile qu'à vitesse importante.

Le tableau 4.1 montre la comparaison des allongements à la rupture pour les différentes compositions étudiées. Chaque valeur de l'allongement à la rupture présentée dans ce tableau représente une moyenne de cinq essais de traction. Nous observons que lorsque le pourcentage d'agent interfacial augmente, la ductilité augmente aussi mais légèrement. Le tableau 4.2 représente la charge maximum. Nous observons que l'agent interfacial a un petit effet sur Fmax.

En effet, plusieurs échantillons ont montré un point de striction autour de 1.3 KN. L'énergie totale au point de rupture absorbée par les différents échantillons a été calculée en intégrant la courbe force vs déplacement pour chaque échantillon. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 4.3. Nous constatons également que l'agent interfacial a un effet minimal sur le comportement en traction pour ce type de mélange de polymères.

TABLEAU 4.1: ALLONGEMENT À LA RUPTURE.- TRACTION

Composition	Allongement à la rupture (mm)	Standard deviation	Composition	Allongement à la rupture (mm)	Standard deviation
<b>PS</b>	4.3	0.5			
<b>NC</b>	4.7	0.69			
<b>K1 2.5</b>	3.76	0.86	<b>K2 2.5</b>	4.47	0.84
<b>K1 5</b>	4.37	0.2	<b>K2 5</b>	5.1	0.3
<b>K1 10</b>	4.37	0.16	<b>K2 10</b>	5.43	0.57
<b>K1 15</b>	4.4	0.21	<b>K2 15</b>	4.79	0.92
<b>K1 20</b>	4.77	0.28	<b>K2 20</b>	5.3	1.73
<b>K1 30</b>	5.92	0.64	<b>K2 30</b>	5.97	1.41

TABLEAU 4.2: CHARGE MAXIMUM.- TRACTION

Composition	Charge maximum (KN)	Standard deviation	Composition	Charge maximum (KN)	Standard deviation
PS	1.63	0.02			
NC	1.28	0.04			
K1 2.5	1.35	0.09	K2 2.5	1.34	0.07
K1 5	1.42	0.02	K2 5	1.33	0.02
K1 10	1.39	0.01	K2 10	1.35	0.02
K1 15	1.26	0.01	K2 15	1.29	0.01
K1 20	1.2	0.01	K2 20	1.24	0.01
K1 30	1.15	0.03	K2 30	1.21	0.02

TABLEAU 4.3: ENERGIE AU POINT DE RUPTURE.- TRACTION

Composition	Energie au point de rupture (J)	Standard deviation	Composition	Energie au point de rupture (J)	Standard deviation
PS	4.74	0.7			
NC	3.89	0.63			
K1 2.5	4.14	0.08	K2 2.5	4.59	0.2
K1 5	4.11	0.14	K2 5	4.72	0.39
K1 10	4.08	0.21	K2 10	5.21	0.85
K1 15	3.78	0.22	K2 15	4.16	1.09
K1 20	3.83	0.33	K2 20	4.96	1.92
K1 30	4.71	0.61	K2 30	4.94	1.68

### 4.3 Résultats des tests de flexion trois points et d'impact Charpy

Les tracés des différentes courbes pour chaque type de rupture pour les tests de flexion trois points et d'impact Charpy sont regroupés en annexe C.

#### 4.3.1 Impact Charpy à température ambiante à $V= 2.5\text{m/s}$

Sous l'impact, les polymères peuvent se déformer de manière différente. Le type de rupture peut être caractérisé en se basant sur la déformation plastique à l'extrémité de fissure qui est le siège de contrôle de la stabilité de propagation.

Plusieurs observations peuvent nous aider à distinguer le comportement fragile ou ductile des polymères. La première est l'observation du mouvement de la trajectoire de l'échantillon

après sa rupture. Quand il est fragile, l'échantillon se casse en deux parties et vole après la rupture. Par contre quand il se casse de manière ductile, les deux parties sont retenues par un mince filament et sont poussées par le marteau de choc à une vitesse plus faible.

La seconde technique est basée sur l'observation de la surface de rupture. Une propagation de fissure instable conduit à une surface rugueuse qui montre souvent un effet de branchement. Par contre, quand la rupture stable se produit, la surface montre un effet de blanchissement qui pourrait devenir brillant en réfléchissant la lumière à cause de la formation des craquelures.

Le tableau 4.4 montre les différents résultats obtenus et les différents graphes associés aux différents types de rupture se retrouvent en annexe C.

**TABEAU 4.4: RÉSULTATS DES DIFFÉRENTES ÉNERGIES DE RUPTURE OBTENUS EN IMPACT CHARPY À TEMPÉRATURE AMBIANTE À  $V = 2.5\text{m/s}$**

<b>ECHANTILLONS</b>	<b>Gc (KJ/m<sup>2</sup>)</b>	<b>Gi (KJ/m<sup>2</sup>)</b>	<b>Ta (KJ/m<sup>4</sup>)</b>
<b>PS</b>	1.3		
<b>NC</b>	4.8		
<b>K1 2.5</b>	5.3		
<b>K1 5</b>	5.4		
<b>K1 10</b>	4.6		
<b>K1 15</b>	5.6		
<b>K1 20</b>	5.5		
<b>K1 30</b>	5.3		
<b>K2 2.5</b>	4.8		
<b>K2 5</b>	5.6		
<b>K2 10</b>	4.9		
<b>K2 15</b>	5.5		
<b>K2 20</b>		6.4	$-2.10^4$
<b>K2 30</b>		7.7	$-3.10^4$

Après trois séries de tests successifs, nous avons constaté que le PS, NC, le lot K1, le lot K2 hormis K2 20 et K2 30 ont un comportement fragile. K2 20 et K2 30 sont ductiles. Pour les échantillons ayant un comportement fragile, nous avons tracé la courbe U versus  $BD\Phi$  et on peut alors déterminer la valeur de Gc (taux d'énergie de déformation relâchée critique ) voir annexe C.

Pour les échantillons ductiles, les valeurs de  $G_i$  (taux d'énergie de déformation à l'initiation de la rupture) et de  $T_a$  (module de déchirement du matériau) ont été déterminées en traçant la courbe  $U/A$  versus  $A$  voir annexe C. La figure 4.1 montre l'évolution des énergies ( $G_c$ ,  $G_i$ ) en fonction du pourcentage d'agent interfacial.

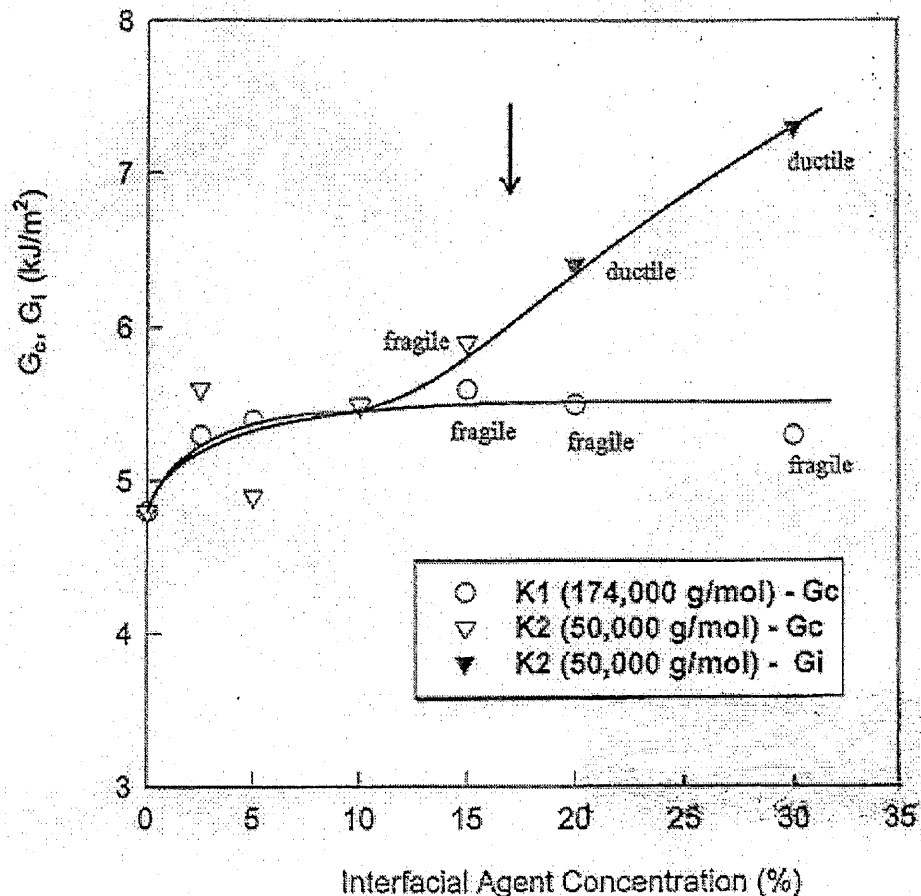


Figure 4.1: Évolution des différentes énergies de rupture en fonction du pourcentage d'agent Interfacial. (P. Cigana, S. ODJE)

Pour les mélanges de polymères compatibilisés par l'agent interfacial K2 (au-dessus de 15%), on distingue nettement le passage de la transition de rupture fragile à la rupture ductile. Cette transition a lieu quand la concentration d'agent interfacial est égale à la concentration critique de l'émulsification pour ce mélange et vraisemblablement à l'état de saturation de l'interface (voir figure 4.2). ( Les courbes d'émulsification peuvent être utilisées pour évaluer l'efficacité de l'agent interfacial d'un système polymérique donné et indiquer aussi la concentration de saturation interfaciale, laquelle est nécessaire à l'estimation de la quantité

d'agent interfacial devant être ajoutée au mélange. De plus, la concentration critique peut être reliée aux propriétés physiques du mélange. L'optimisation du procédé de mélange (localisation de l'agent interfacial juste à l'interface) est désirable puisqu'en général les copolymères sont coûteux. Quant à l'importance de la courbe d'émulsification, on doit retenir que la concentration critique de l'agent interfacial et donc, la forme de la courbe d'émulsification sont reliées à l'aire occupée par molécule d'agent interfacial. Il semble alors que la concentration critique correspond à la saturation interfaciale de la phase dispersée par l'agent interfacial). Il est intéressant de noter que pour le mélange modifié par l'agent interfacial K1 qui a le plus haut poids moléculaire, un comportement très différent a été observé. Les résultats obtenus montrent une légère augmentation de la force d'impact, mais cette dernière est presque indépendante de la concentration d'agent interfacial. Il n'y a pas de transition fragile-ductile. Tous les échantillons ont un comportement fragile. Plus la vitesse de déformation est grande, plus l'élastomère qui est le principal responsable des mécanismes d'absorption d'énergie est moins relaxé. En conséquence, avec l'augmentation du taux de déformation, la charge n'a pas eu assez de temps pour être transférée à une autre partie du matériau donnant ainsi lieu à une rupture fragile.

Ces résultats peuvent être reliés à l'analyse morphologique (80). L'agent interfacial K1 ayant la masse moléculaire la plus élevée ne migre pas effectivement à la surface. L'interface n'est pas saturée, l'adhésion est faible et la contrainte ne peut pas être transférée effectivement du polystyrène à la phase caoutchoutique. L'interface est faible et les échantillons ont un comportement fragile avec une tenacité faible.

Pour l'agent interfacial K2, en dépit de ces chaînes macromoléculaires courtes et de sa masse moléculaire faible, sature l'interface et fournit un transfert de contrainte effective à travers celle-ci, ce qui est alors la résultante du mécanisme de la rupture ductile une fois que la saturation a été atteinte (20% d'agent interfacial dans ce cas). Les effets observés doivent par conséquent être attribués à un important changement d'état de l'interface plutôt qu'à un effet morphologique.

D'autres auteurs ont également observé cet effet du poids moléculaire de l'agent interfacial sur les propriétés mécaniques. Char et al. (81) ont étudié un système laminaire constitué de deux plaques de poly(phénylène oxyde) et de poly(méthyl méthacrylate) compatibilisé par une couche de copolymère PS-PMMA. En variant le poids moléculaire de ce

polymère, ils ont déterminé un poids moléculaire optimum (autour de 80000g/mol) pour lequel une tenacité élevée peut être atteinte. Ils ont expliqué la décroissance dans la tenacité avec l'accroissement du poids moléculaire des compatibilisants par une cassure dans la phase de transition interfaciale.

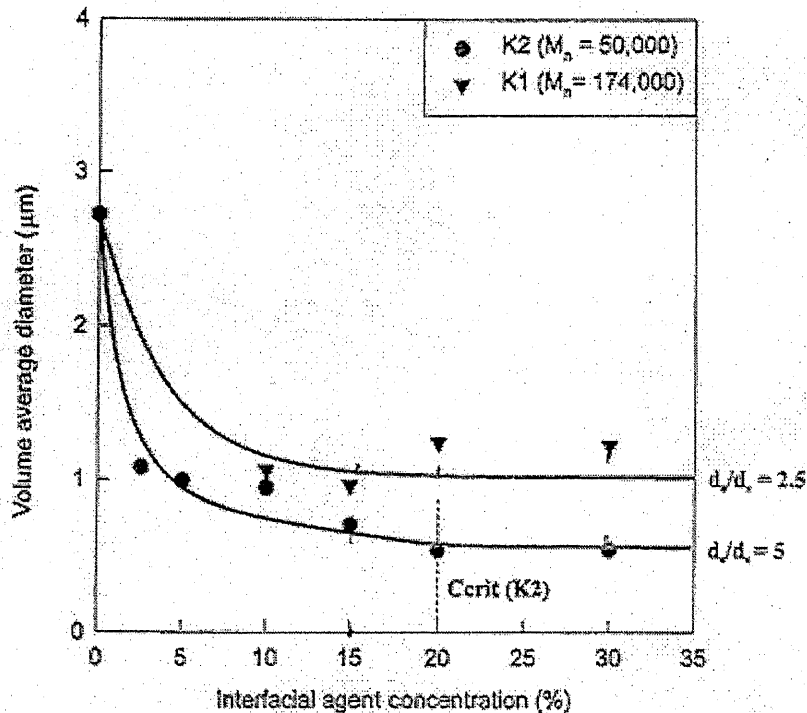


Figure 4.2: Courbe d'émulsification de l'agent interfacial K2 (P. Cigana).

#### 4.3.2 Flexion trois points sur Instron à différentes vitesses et températures.

Deux paramètres principaux ont fait l'objet des tests de flexion trois points. Ce sont la vitesse de sollicitation et la température de test (voir tableau 3.5). Pour une vitesse donnée, la température choisie en-dessous de la température de transition vitreuse de l'EPR ou du PS est variée d'un test à l'autre.

Par conséquent, trois régions de températures en résultent et se distinguent par l'état de la surface de rupture ou par la courbe de force-temps obtenue après le test. Pour chaque région, le modèle correspondant est appliqué pour déterminer les propriétés mécaniques liées à la rupture du matériau.

La première région est définie par de basses températures où la surface de rupture, émanente d'une fissure fragile, est totalement rugueuse et l'énergie absorbée est élastique jusqu'au point de rupture. Le modèle de Turner et Williams est appliqué pour ce mode de rupture.

La deuxième région, contrairement à la première, est caractérisée par un écoulement de contrainte généralisé qui est favorisé par de hautes températures. La surface de rupture est entièrement blanchie et apparaît lisse. Dans ce cas, le modèle de Vu-Khanh T. est utilisé (6).

Dans la région des températures modérées, les surfaces de ruptures sont divisées en plusieurs parties différentes et sont combinées essentiellement d'un écoulement de contrainte très net au bout de la fissure, suivie d'une surface rugueuse. La propagation de la fissure est semi-instable et le type de rupture résultant est mixte (une partie ductile principale précédant une partie fragile principale). Dans ce cas, le modèle de Vu-Khanh, T. et Decharentenay, F.X. est le plus approprié (5-28).

Chaque région est plus ou moins grande selon la vitesse de sollicitation appliquée. Pour les tests où la température et la vitesse sont maintenues constantes, les éprouvettes d'une même série peuvent se rompre de manière différente en passant d'une longueur de fissure à une autre comme expliqué au chapitre 1 (figure 2.9).

Le tableau 4.5 et 4.6 montre quelques résultats obtenus aux différentes températures et vitesses et les graphes associés aux différents types de rupture se retrouvent en annexe C.

TABLEAU 4.5: RÉSULTATS DES DIFFÉRENTES ÉNERGIES DE RUPTURE OBTENUS EN FLEXION TROIS POINTS À PLUSIEURS VITESSES ET À TEMPÉRATURE AMBIANTE.

Vitesse ECH	1 mm Gi KJ/m <sup>2</sup>	/ mn Ta KJ/m <sup>4</sup> 10 <sup>4</sup>	10 Gi KJ/m <sup>2</sup>	mm/ mn Ta KJ/m <sup>4</sup> 10 <sup>4</sup>	100 Gi KJ/m <sup>2</sup>	mm/mn Ta KJ/m <sup>4</sup> 10 <sup>4</sup>	500 Gi KJ/m <sup>2</sup>	mm/mn Ta KJ/m <sup>4</sup> 10 <sup>4</sup>
NC	0.6	4	0.4	5	0.2	6	0.2	5
K1 2.5	0.7	5	0.5	5	0.5	6	0.3	5
K1 5	0.8	4	0.4	5	0.6	7	0.3	7
K1 10	0.8	6	0.6	6	0.8	6	0.5	6
K1 15	0.8	6	0.8	6	0.8	6	0.6	6
K1 20	0.7	7	0.7	7	0.7	7	0.8	7
K1 30	1.4	4	1.1	5	0.8	6	1.2	7
K2 2.5	2	5	2	5	2	5	1.8	7
K2 5	2.7	5	2.3	5	2.3	5	2.3	7
K2 10	2.8	4	2.6	5	2.7	7	2.5	5
K2 15	3.2	5	2.8	5	2.9	6	2.8	5
K2 20	3.5	5	3	6	3.2	6	3.4	6
K2 30	3.8	6	3.6	7	3.5	7	3.7	6

TABLEAU 4.6: RÉSULTATS DES DIFFÉRENTES ÉNERGIES DE RUPTURE OBTENUS EN FLEXION TROIS POINTS À - 40°C ET À V = 100mm/mn.

T°C ECH	- 40°C Gc (KJ/m <sup>2</sup> )
NC	3.3
K1 2.5	4.1
K1 5	4.8
K1 10	5.1
K1 15	5.6
K1 20	5.8
K1 30	6.1
K2 2.5	6.4
K2 5	7.3
K2 10	7.7
K2 15	8.3
K2 20	11.3
K2 30	13.6

Les résultats dans les tableaux ci-dessus nous montrent que pour le lot d'échantillons ayant l'agent interfacial de faible masse moléculaire, les valeurs de l'énergie d'initiation à la



rupture évoluent lorsque la concentration d'agent interfacial augmente. Le même phénomène a été légèrement observé aussi en traction. Par contre, en ce qui concerne le lot K1 (agent interfacial de masse moléculaire plus élevée), l'énergie  $G_i$  varie peu par rapport au lot non compatibilisé (NC).

#### 4.3.3 Dépendance de la résistance à l'impact sur la concentration de l'agent interfacial

Les propriétés mécaniques, particulièrement la résistance aux chocs, donnent des indices macroscopiques sur la qualité de l'adhésion à l'interface des deux polymères. Si les propriétés mécaniques sont bonnes, c'est que le transfert d'énergie à l'interface se produit de façon adéquate. En général, les agents interfaciaux permettent ce transfert. S'il y a incompatibilité entre les deux phases, l'interface devient une fissure naturelle qui lors de la mise en contrainte se propagera rapidement pour causer la rupture de l'échantillon même si les polymères utilisés sont ductiles (1-90).

Les deux polymères, PS et EPR, étant immiscibles, il peut arriver que certaines propriétés mécaniques du mélange PS/EPR soient faibles. L'expérience a cependant montré dans le cas des mélanges 80 PS/20 EPR des propriétés d'impact améliorées par rapport aux matériaux purs car les particules d'élastomères enchâssées dans une matrice fragile encourage la nucléation des craquelures et/ou des bandes de cisaillement. Elles agissent comme concentrateur de contraintes et favorisent ainsi la déformation de la phase matricielle avant la rupture finale. Ceci est un critère classique pour l'amélioration de la ténacité des polymères thermoplastiques en-dessous de leur température de transition vitreuse  $T_g$ . La prédominance d'un des mécanismes dépend du type de matrice, de la taille des particules, de la vitesse de déformation et de la température de test (90). Dans le cas du polystyrène, il s'agit d'un polymère amorphe ayant un mécanisme de déformation à la rupture typique des matériaux fragiles, caractérisé d'une formation de craquelures contenant de nombreuses fibrilles minces de matière étirée. Entre ces fibrilles existe des cavités. Malgré celles-ci les craquelures peuvent transmettre les contraintes et supporter les charges qui sont comparables aux contraintes de rupture des polymères (1-24).

La résistance aux chocs du mélange 80PS/20EPR modifié avec SEBS-3 (agent interfacial K1) avec les concentrations 2.5%, 5%, 10%, 15%, 20%, 30% est légèrement plus élevée que

celle du mélange incompatibilisé. Pour le SEBS-2 (agent interfacial K2), une augmentation notable a été observée par rapport au non compatibilisé surtout à partir de 20% de concentration. L'ajout de l'agent interfacial réduit la tension interfaciale du mélange, et par conséquent, diminue la taille des particules de phase dispersée. L'adhésion entre les phases est aussi favorisée et la ténacité améliorée. Une certaine adhésion à l'interface est importante pour mieux transférer les contraintes et ce, particulièrement dans l'étape de terminaison des craquelures. Une faible adhésion interfaciale donne donc lieu à une extension de la formation des cavités ou vides durant la fracture (90). Cependant, l'amélioration de la résistance aux chocs d'un système compatibilisé peut être attribuée à l'obtention d'une taille de particule optimale et/ou à l'adhésion interfaciale. Il est donc difficile de séparer les deux effets parce que l'agent interfacial affecte autant la taille que l'adhésion (91).

La taille des particules de caoutchouc est un paramètre important à contrôler pour l'initiation et la terminaison des craquelures (92). Apparemment, les petites particules ne sont efficaces ni pour la nucléation (un volume minimal de concentration des contraintes près de la particule est nécessaire pour la nucléation des craquelures) ni pour la multiplication des craquelures (les petites particules ne sont pas aussi efficaces que les grosses). Si on prend le cas du polystyrène choc contenant des petites particules de polybutadiène, il semble que celles-ci ne sont pas capables d'arrêter les craquelures qui ont été initiées par les particules voisines. Un diamètre moyen optimal d'environ 1  $\mu\text{m}$  est requis pour obtenir la résistance à l'impact maximale du PS choc (93). Le diamètre moyen de l'EPR a été mesuré pour nos différents systèmes incompatibilisés et compatibilisés par le (Groupe de Polytechnique de Montréal) lors de la mise en forme (extrusion bi-vis). Des valeurs respectives de 1.06, 0.85, et 0.74 ont été obtenues. Étant donné que la différence entre les valeurs de taille des particules des systèmes compatibilisés est petite, il est possible d'attribuer l'augmentation de la résistance aux chocs à l'amélioration de l'adhésion entre les phases plutôt qu'à une réduction de la taille des particules.

#### 4.3.4 Température de transition fragile-ductile $T_{B-D}$

Pour déterminer les différentes températures de transition fragile-ductile de nos différents lots d'échantillons, il est important de connaître l'évolution des différentes valeurs d'énergie de rupture mises en jeu en fonction de la température.

Ces énergies de rupture ( $G_c$ ,  $G_{inst}$ ,  $G_i$ ) en fonction de la température des échantillons NC, K1 30, K2 30 testés à une vitesse de 100 mm/mn et 2.5m/s sont montrées sur la figure 4.3 à 4.5 et 4.6 à 4.8 respectivement. Ces courbes ont tous la même allure et la température joue un rôle important. Le taux d'énergie de déformation  $G_c$  dans la partie fragile augmente avec la température et s'égale avec la valeur de  $G_{inst}$  dans la région de la transition de fragile à semi-ductile. Avec l'élévation de la température, la zone de déformation plastique du bout de la fissure s'élargit; le taux  $G_{inst}$  augmente aussi jusqu'à atteindre sa valeur maximale qui se trouve autour de 80°C pour NC, 65°C pour K1 30, et 0°C pour K2 30 en Impact Charpy (2.5 m/s) et apparaît à la température de 0°C pour NC, - 10°C pour K1 30, et - 20°C pour K2 30 en flexion trois points (100 mm/mn).

Dans cette région, les conditions d'initiation et d'instabilité se coincident puisque le domaine de la propagation instable disparaît laissant place à la propagation stable. Cette dernière est caractérisée par la valeur de  $G_i$  qui diminue avec l'augmentation de températures situées juste après le domaine de transition semi-ductile à ductile pour ensuite se stabiliser dans la partie située juste avant la température de transition vitreuse de la matrice.

La variation des taux d'énergie avec la température est due au changement dans la dimension des zones de propagations de fissures qui sont contrôlées par les mécanismes de déformation. Ces mécanismes sont activés par la température (65). Avec l'augmentation de la température, comprise entre la température de transition vitreuse de l'élastomère et celle de la matrice, la distance interparticulaire responsable de la transition ductile-fragile (68) s'accroît aussi. Donc, la variation de  $G_{inst}$  observée peut être liée à la distance interparticulaire. Au-dessus de la température de transition de semi-ductile à ductile, toute la surface de rupture s'écoule et la contrainte d'écoulement diminue avec l'augmentation de la température, par contre la rigidité varie très peu (76). La variation de  $G_i$  dans ce domaine est liée à l'écoulement de contrainte.

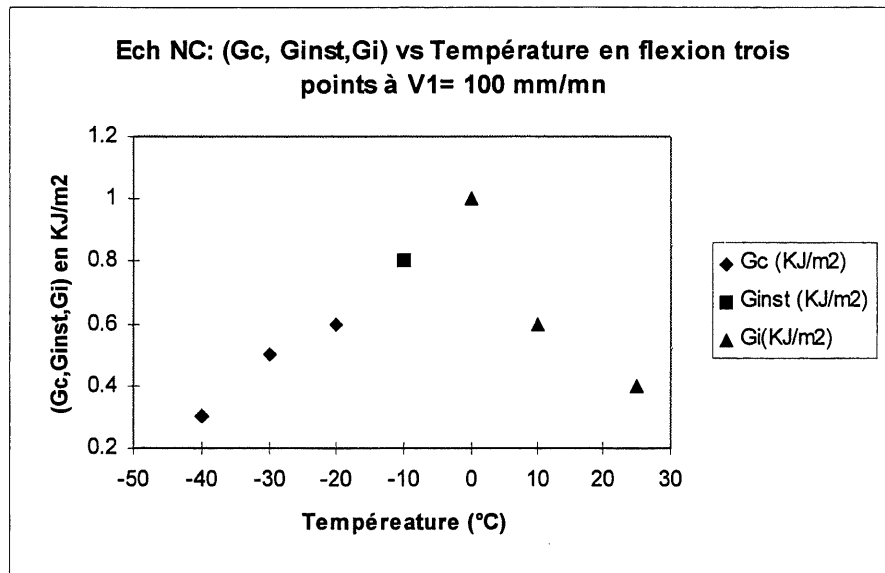


Figure 4.3: Energies de rupture en flexion trois points en fonction de la température pour l'échantillon NC à  $v = 100 \text{ mm/mn}$ .

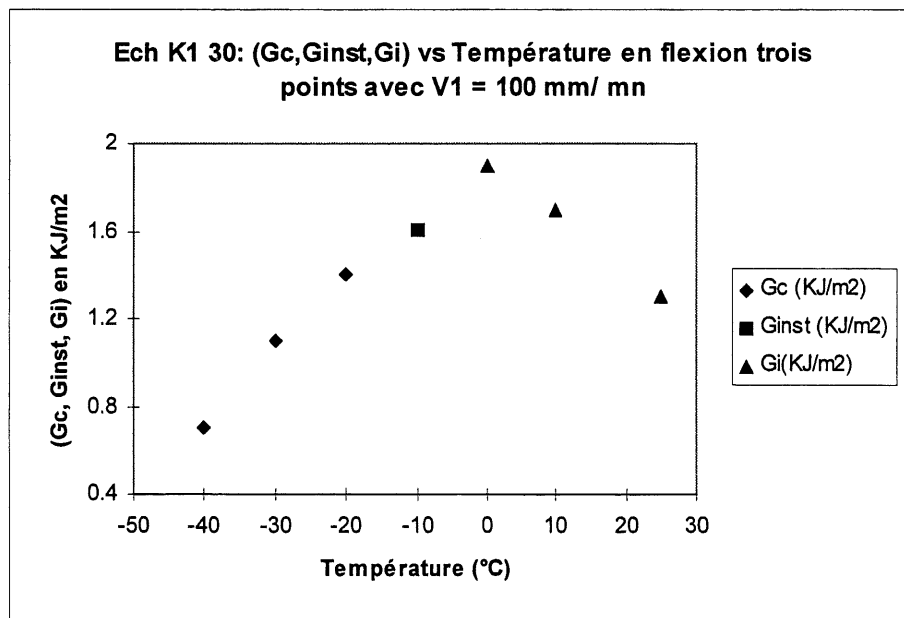


Figure 4.4: Energies de rupture en flexion trois points en fonction de la température pour l'échantillon K1 30 à une vitesse de  $100 \text{ mm/mn}$ .

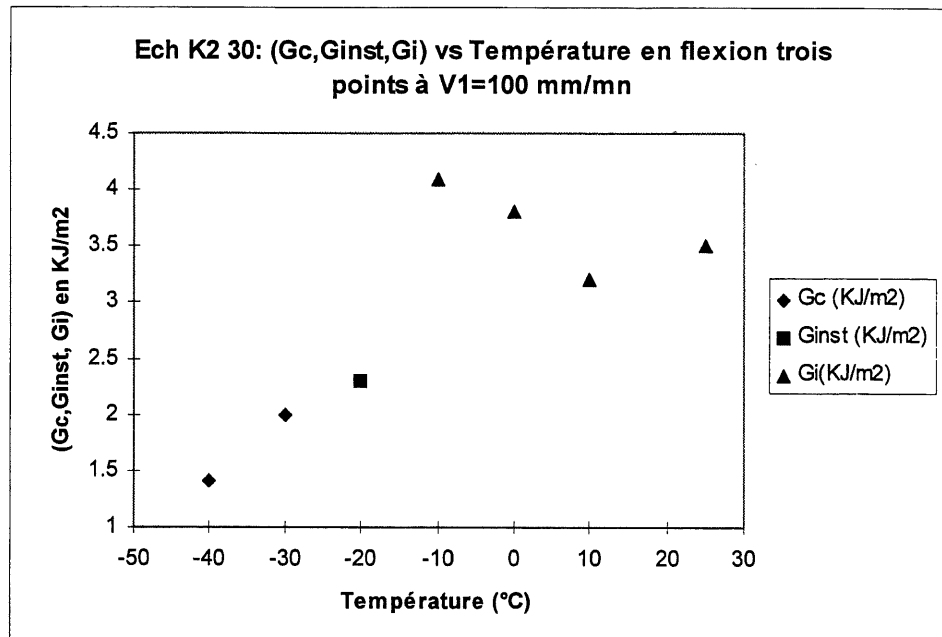


Figure 4.5: Energies de rupture en flexion trois points en fonction de la température pour l'échantillon K2 30 à une vitesse de 100 mm/mn.

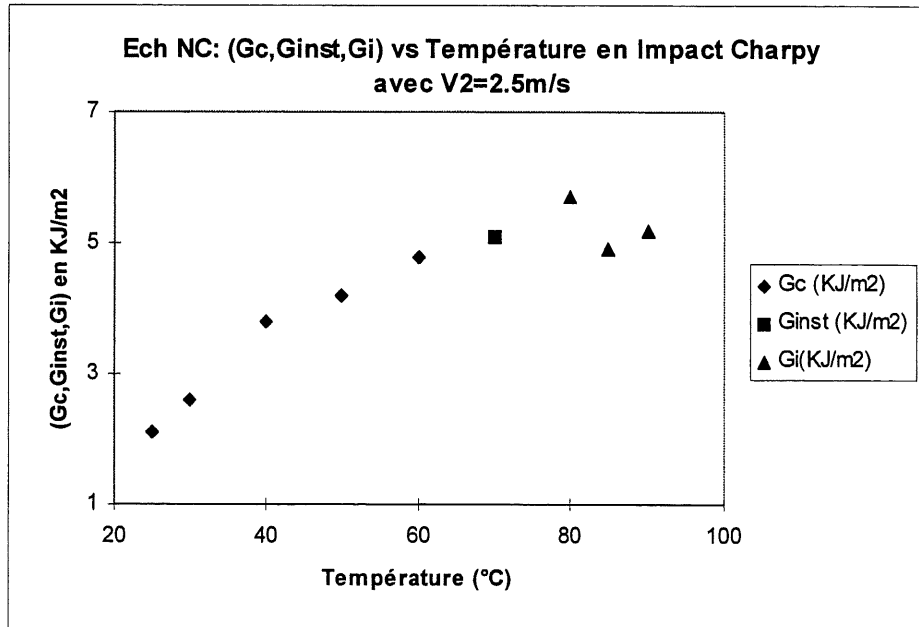


Figure 4.6: Energies de rupture en impact Charpy en fonction de la température pour l'échantillon NC à une vitesse de 2.5 m/s.

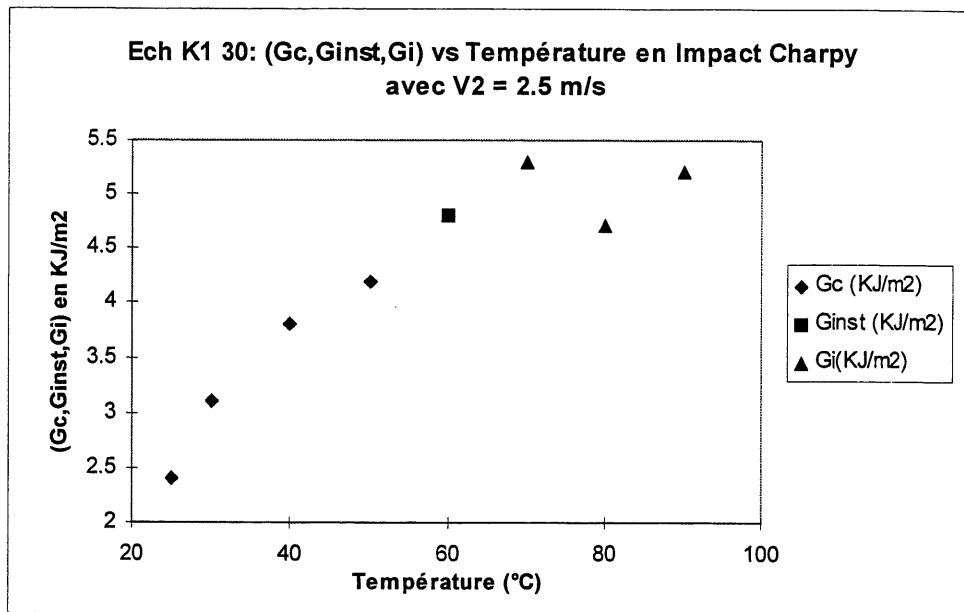


Figure 4.7: Energies de rupture en impact Charpy en fonction de la température pour l'échantillon K1 30 à une vitesse de 2.5 m/s.

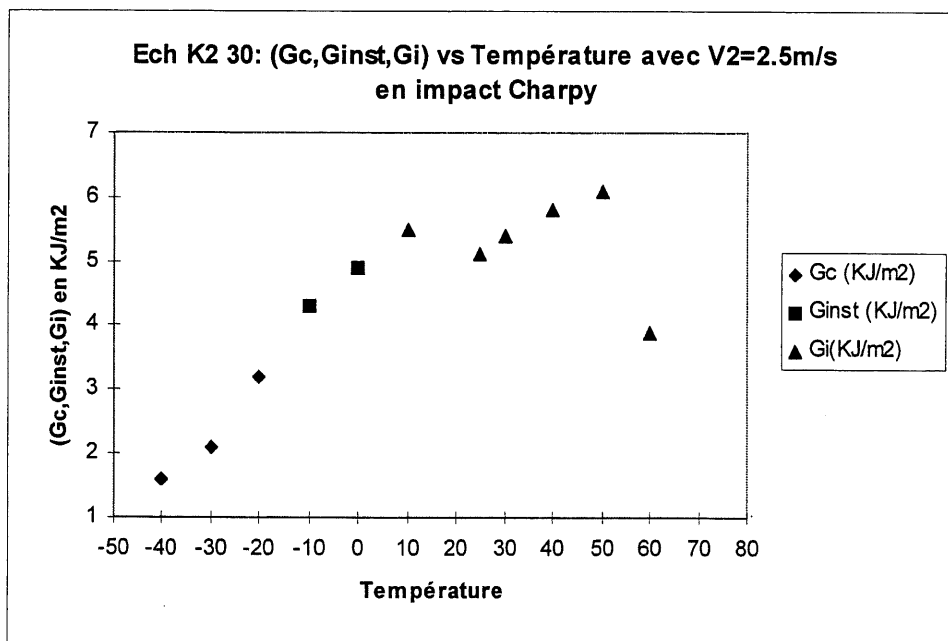


Figure 4.8: Energies de rupture en impact Charpy en fonction de la température pour l'échantillon K2 30 à une vitesse de 2.5 m/s.

En continuant toujours l'analyse de ces différents graphes, nous avons observé que pour une vitesse de chargement de 100 mm/mn, la température de transition fragile-ductile ( $T_{FD}$ ) pour

NC se situe entre  $-10^{\circ}\text{C}$  et  $0^{\circ}\text{C}$ , pour K1 30 elle se situe autour de  $-10^{\circ}\text{C}$ , et pour K2 30, elle se situe autour de  $-20^{\circ}\text{C}$ . Quand la vitesse de chargement augmente à  $2.5\text{m/s}$  (figure 4.6 à 4.8), le pic de la transition fragile-ductile pour l'échantillon NC se trouve autour de  $80^{\circ}\text{C}$ , celui de K1 30 autour de  $65^{\circ}\text{C}$  et pour K2 30 il se situe autour de  $0^{\circ}\text{C}$  (voir tableau 4.7).

TABLEAU 4.7: DOMAINE DE  $T_{B-D}$  POUR NC, K1 30, K2 30 EN FLEXION TROIS POINTS ET EN IMPACT CHARPY.

Ech	Température T1 Flexion trois points V1 = 100 mm/mn	Température T2 Impact Charpy V2 = 2.5 m/s	$\Delta T = T2 - T1$
K2 30	$-20^{\circ}\text{C} + -5^{\circ}\text{C}$	$0^{\circ}\text{C} + -5^{\circ}\text{C}$	$20^{\circ}\text{C} + -10^{\circ}\text{C}$
K1 30	$-10^{\circ}\text{C} + -5^{\circ}\text{C}$	$65^{\circ}\text{C} + -5^{\circ}\text{C}$	$75^{\circ}\text{C} + -10^{\circ}\text{C}$
NC	$0^{\circ}\text{C} + -5^{\circ}\text{C}$	$80^{\circ}\text{C} + -5^{\circ}\text{C}$	$80^{\circ}\text{C} + -10^{\circ}\text{C}$

La rupture stable apparaît pour l'échantillon NC, K1 30, K2 30 à  $80^{\circ}\text{C}$ ,  $70^{\circ}\text{C}$ ,  $10^{\circ}\text{C}$  respectivement et avant cette transition, une propagation de fissure stable-instable (rupture semi-ductile) a eu lieu. Cela ne sert à rien de regarder seulement les différentes valeurs de l'énergie de rupture pour déterminer les performances à l'impact des échantillons, mais le type de propagation de fissure devrait aussi être considéré. Avec les valeurs de  $G_c$  et  $G_i$ , le matériau qui a une propagation de fissure stable se comporte mieux en termes de résistance à l'impact depuis l'initiation. Après initiation, la rupture peut continuer seule avec une addition d'énergie d'une force externe puisque dans le cas de la rupture fragile, la fissure se propage sans aucune addition d'énergie de forces extérieures ce qui conduit au phénomène d'éclatement que l'on observe en pratique.

Les résultats ci-dessus montrent qu'un pic de température de transition fragile-ductile est toujours observé pour les énergies de rupture. Des pics d'énergies ont été rapportés pour plusieurs polymères (82-86) et bien que cela soit un sujet toujours controversé, des tentatives ont été faites dans le but d'établir une relation entre les pics de température de transition fragile-ductile et les pics de relaxation moléculaire du polymère. Pour les polymères tenaces, la cause de la transition fragile-ductile a souvent été attribuée à la transition vitreuse de la phase caoutchoutique (86-88).

#### 4.3.5 Résultats de DMTA

Dans le but de vérifier l'hypothèse précédente, des tests de DMTA ont été réalisés afin de générer les propriétés viscoélastiques de nos échantillons. Ces tests ont été effectués à une température comprise entre -120°C et 120°C et à quatre différentes fréquences (1, 10, 20, 30 hertz). Les spectres de DMTA obtenus se trouvent en (annexe D). Sur ces spectres, l'on voit deux transitions clairement bien définies pour chaque mélange qui correspondent à la transition vitreuse de l'EPR et de la matrice PS respectivement. Les tableaux 4.8 à 4.10 résument les températures de transition vitreuse enregistrées aux différentes fréquences pour les échantillons.

TABLEAU 4.8: TEMPÉRATURES DE TRANSITION VITREUSE MESURÉES PAR DMTA POUR NC.

Fréquence (hz)	Tg (EPR)°C	Tg (PS)°C
1	- 47	116
10	- 43.5	116.5
20	- 40	117
30	- 36	118

TABLEAU 4.9: TEMPÉRATURES DE TRANSITION VITREUSE MESURÉES PAR DMTA POUR K1 30.

Fréquence (hz)	Tg (EPR)°C	Tg (PS)°C
1	- 47.5	116.2
10	- 44	116.7
20	- 40	116.9
30	- 39.5	118.2



TABLEAU 4.10: TEMPÉRATURES DE TRANSITION VITREUSE MESURÉES PAR DMTA POUR K2 30.

Fréquence (hz)	Tg (EPR)°C	Tg (PS)°C
1	- 43	116
10	- 39.75	117
20	- 36	117.5
30	- 35	118.5

Il est bien connu que la dépendance temps-température de la relaxation moléculaire dans les polymères peut être exprimée par l'équation d'Arrhénius:

$$f = A \exp \left[ - \frac{\Delta H}{R T} \right] \quad (47)$$

où:

f : fréquence de test

A : constante

$\Delta H$  : énergie d'activation

R : constante des gaz

T : température (°K) qui peut être T<sub>g</sub> ou T<sub>β</sub>

L'équation (47) peut être arrangée comme suit:

$$\ln f = \ln A - \frac{\Delta H}{R T} \quad (48)$$

$\ln A$  et  $\frac{\Delta H}{R}$  pour chaque échantillon peuvent être obtenues en traçant la droite  $\ln f$  versus  $1/T$  ( annexe D ).

Les valeurs correspondantes sont regroupées dans le tableau 3.13.

TABLEAU 4.11: VALEURS DE LN A ET  $\Delta H / R$  POUR LES RELAXATIONS MOLÉCULAIRES ENREGISTRÉES DANS NC, K1 30, K2 30.

RELAXATION MOLÉCULAIRE	LN A	- $\Delta H / R$	Coefficient de corrélation $R^2$
Tg (EPR, NC)	71	15905	0.921
Tg (EPR, K1 30)	91	15522	0.942
Tg (EPR, K2 30)	95	21755	0.9186
Tg (PS, NC)	598	232297	0.925
Tg (PS, K1 30)	556	216198	0.952
Tg (PS, K2 30)	534	207513	0.8715

Pour comparer la dépendance temps-température de la transition fragile-ductile avec les relaxations moléculaires ci-dessus, la fréquence équivalente qui correspond au chargement en impact Charpy et en flexion trois points sera déterminée. Elle est déduite du temps de rupture  $t_f$  enregistrée sur la courbe chargement versus déflexion (voir chapitre 3 figure 3.5 et 3.6) et est égale à  $(1/2t_f)$ .

En utilisant les valeurs de  $\Delta H / R$  et A déterminées dans le tableau 4.11, les valeurs des températures de transition moléculaires des échantillons correspondant aux fréquences équivalentes aux vitesses 100 mm/mn et 2.5 m/s ont été calculées et résumées dans le tableau 4.12.

TABLEAU 4.12: TEMPÉRATURES DE TRANSITION CORRESPONDANT AUX FRÉQUENCES ÉQUIVALENTES

Température de relaxation (°C)	Température T1 V1 = 100mm/mn	Température T2 V2 = 2.5m/s	$\Delta T = T2 - T1$
Tg (EPR, NC)	233	248	15
Tg (EPR, K1 30)	233	244	11
Tg (EPR, K2 30)	236	239	3

En comparaison avec les résultats de  $\Delta T$  ( $T2 - T1$ ) de la transition fragile-ductile du tableau 4.7 et aux deux vitesses de déformation, le  $\Delta T$  ( $T2 - T1$ ) de relaxation obtenue (tableau 4.12) de (EPR dans K2 30) est proche de la valeur de  $\Delta T$  de la transition fragile-ductile de l'échantillon K2 30. D'après Bucknall (64), Gaymans et coll. (58), la température de transition

fragile-ductile pour les produits de mélange dépend essentiellement de la température de transition vitreuse de l'élastomère mais pas de celle de la phase mère.

En conclusion, nous pouvons dire que pour ce mélange de polymère, avec deux agents interfaciaux différents K1 et K2, le facteur qui contrôle le mécanisme de relaxation moléculaire dans l'échantillon K2 30, c'est l'agent interfacial K2, tandis que pour le NC et le K1 30, c'est le Polystyrène qui contrôle cette activité.

#### 4.3.6 Aspect de la surface de rupture

L'aspect macroscopique de la surface de rupture ou l'enregistrement de force-temps résultant du test caractérisent les différents types de fracture.

Aux basses températures et au dépend de la vitesse de la sollicitation, l'élastomère et la matrice se comportent de la même façon vis à vis de la charge appliquée. La rupture qui en résulte est fragile et toute la surface de fissuration a la même apparence. Il est possible, dans ce cas, d'avoir une mince zone blanche développée au bout de la fissure représentant la déformation plastique, mais cette zone reste négligeable par rapport aux dimensions de l'éprouvette. La courbe de force-temps montre que toute l'énergie absorbée par l'éprouvette en flexion est dissipée durant le stade d'initiation de la fissure car le domaine de la propagation est très faible.

En augmentant la température, la zone de déformation plastique s'élargit et devient non négligeable, la rupture résultante est semi-ductile. Dans ce cas, la surface de rupture présente une deuxième zone d'aspect rugueux qui vient juste après la première. Cette partie de la surface débute parfois par des branchements qui se développent à l'extrémité de la zone plastique en faisant un angle droit avec celle-ci. Ces branchements sont sous forme de lignes de liaison entre la zone plastique et la zone fragile où il y a passage de l'état de contrainte plane à l'état de déformation plane. Ils sont plus épais au milieu qu'aux extrémités de la surface de rupture.

Dans une rupture ductile, le blanchissement du matériau n'apparaît pas juste en surface de rupture mais , il existe aussi et très légèrement sous cette surface. Cette déformation en volume diminue avec l'abaissement de la température.

Parfois la fissure a tendance à dévier de son plan pour continuer sa propagation dans une autre direction que celle de la charge appliquée. Dans une telle situation, la contribution du mode

II devient significative et le résultat n'est plus valide. Ce phénomène est dû à l'imperfection de l'initiation de fissure (37).

#### 4.3.7 Résultats des tests de relaxation sur l'appareil Instron.

Les courbes résultant des tests de relaxation se trouvent en annexe E et les résultats des différentes énergies et volumes d'activation aux différentes déformations sont consignés dans les tableaux 4.13 à 4.18.

Nous constatons que pour NC et K1 30, il n'y a pas de variation sensible en ce qui concerne les énergies d'activation ainsi que pour les volumes d'activation. Par contre pour l'échantillon K2 30, si nous regardons les valeurs du volume d'activation l'on constate qu'elles sont plus élevées donc nous avons une dispersion plus grande des particules de la phase mineure et ces dernières agissent comme concentrateur de contraintes et accroissent ainsi l'écoulement en cisaillement dans la matrice. Elles peuvent alors absorber une large quantité d'énergie, permettant ainsi au matériau d'acquérir une résistance plus grande aussi bien à l'initiation qu'à la propagation de fissure.

TABLEAU 4.13: RÉSULTATS DES ÉNERGIES D'ACTIVATION OBTENUS  
POUR NC

$T1 = 333\text{ K}$	$T2 = 343\text{ K},$	$T3 = 363\text{ K},$	$T4 = 373\text{ K}$
$\epsilon_1 = 0.25\%$	$\epsilon_2 = 0.5\%$	$\epsilon_3 = 0.75\%$	$\epsilon_4 = 1\%$
$\Delta H = 137\text{ KJ/mole}$	$\Delta H = 219\text{ KJ/mole}$	$\Delta H = 218\text{ KJ/mole}$	$\Delta H = 264\text{ KJ/mole}$
$\Delta H = 133\text{ KJ/mole}$	$\Delta H = 253\text{ KJ/mole}$	$\Delta H = 238\text{ KJ/mole}$	$\Delta H = 270\text{ KJ/mole}$
$\Delta H = 194\text{ KJ/mole}$	$\Delta H = 356\text{ KJ/mole}$	$\Delta H = 249\text{ KJ/mole}$	$\Delta H = 259\text{ KJ/mole}$

TABLEAU 4.14: RÉSULTATS DES ÉNERGIES D'ACTIVATION OBTENUS  
POUR K1 30

$T1 = 313\text{ K}$	$T2 = 323\text{ K},$	$T3 = 343\text{ K},$	$T4 = 353\text{ K}$
$\epsilon_1 = 0.25\%$	$\epsilon_2 = 0.5\%$	$\epsilon_3 = 0.75\%$	$\epsilon_4 = 1\%$
$\Delta H = 121\text{ KJ/mole}$	$\Delta H = 194\text{ KJ/mole}$	$\Delta H = 217\text{ KJ/mole}$	$\Delta H = 221\text{ KJ/mole}$
$\Delta H = 133\text{ KJ/mole}$	$\Delta H = 212\text{ KJ/mole}$	$\Delta H = 259\text{ KJ/mole}$	$\Delta H = 246\text{ KJ/mole}$
$\Delta H = 174\text{ KJ/mole}$	$\Delta H = 376\text{ KJ/mole}$	$\Delta H = 262\text{ KJ/mole}$	$\Delta H = 276\text{ KJ/mole}$

TABLEAU 4.15: RÉSULTATS DES ÉNERGIES D'ACTIVATION OBTENUS  
POUR K2 30

$T1 = 253\text{ K}$	$T2 = 263\text{ K},$	$T3 = 303\text{ K},$	$T4 = 313\text{ K}$
$\epsilon_2 = 0.5\%$	$\epsilon_3 = 0.75\%$	$\epsilon_4 = 1\%$	
$\Delta H = 218\text{ KJ/mole}$	$\Delta H = 254\text{ KJ/mole}$	$\Delta H = 279\text{ KJ/mole}$	
$\Delta H = 225\text{ KJ/mole}$	$\Delta H = 265\text{ KJ/mole}$	$\Delta H = 285\text{ KJ/mole}$	
$\Delta H = 238\text{ KJ/mole}$	$\Delta H = 272\text{ KJ/mole}$	$\Delta H = 312\text{ KJ/mole}$	

TABLEAU 4.16: RÉSULTATS DU VOLUME D'ACTIVATION OBTENUS  
POUR L'ÉCHANTILLON NC

$T1 = 333\text{ K}$	$T2 = 343\text{ K}$	$T3 = 363\text{ K}$	$T4 = 373\text{ K}$
$\epsilon_1 = 0.25\%$	$\epsilon_2 = 0.5\%$	$\epsilon_3 = 0.75\%$	$\epsilon_4 = 1\%$
$0.00342\text{ m}^3$	$0.0147\text{ m}^3$	$0.0277\text{ m}^3$	$0.0397\text{ m}^3$
$0.00383\text{ m}^3$	$0.0132\text{ m}^3$	$0.0277\text{ m}^3$	$0.0337\text{ m}^3$
$0.00358\text{ m}^3$	$0.0122\text{ m}^3$	$0.0258\text{ m}^3$	$0.0379\text{ m}^3$
$0.0042\text{ m}^3$	$0.0124\text{ m}^3$	$0.0325\text{ m}^3$	$0.0349\text{ m}^3$

TABLEAU 4.17: RÉSULTATS DU VOLUME D'ACTIVATION OBTENUS  
POUR L'ÉCHANTILLON K1 30

$T1 = 313K$	$T2 = 323K$	$T3 = 343K$	$T4 = 353K$
$\epsilon_1 = 0.25\%$	$\epsilon_2 = 0.5\%$	$\epsilon_3 = 0.75\%$	$\epsilon_4 = 1\%$
0.005 m <sup>3</sup>	0.0085 m <sup>3</sup>	0.0277 m <sup>3</sup>	0.0361 m <sup>3</sup>
0.005 m <sup>3</sup>	0.0093 m <sup>3</sup>	0.0258 m <sup>3</sup>	0.0361 m <sup>3</sup>
0.0051 m <sup>3</sup>	0.011 m <sup>3</sup>	0.0319 m <sup>3</sup>	0.0385 m <sup>3</sup>
0.00467 m <sup>3</sup>	0.0103 m <sup>3</sup>	0.0349 m <sup>3</sup>	0.0397 m <sup>3</sup>

TABLEAU 4.18: RÉSULTATS DU VOLUME D'ACTIVATION OBTENUS  
POUR L'ÉCHANTILLON K2 30

$T1 = 253K$	$T2 = 263K$	$T3 = 303K$	$T4 = 313K$
$\epsilon_2 = 0.5\%$	$\epsilon_3 = 0.75\%$	$\epsilon_4 = 1\%$	
0.0415 m <sup>3</sup>	0.0427 m <sup>3</sup>	0.0524 m <sup>3</sup>	
0.0415 m <sup>3</sup>	0.0391 m <sup>3</sup>	0.0464 m <sup>3</sup>	
0.0439 m <sup>3</sup>	0.0451 m <sup>3</sup>	0.0457 m <sup>3</sup>	
0.0433 m <sup>3</sup>	0.0379 m <sup>3</sup>	0.0452 m <sup>3</sup>	

#### 4.3.8 Examen des surfaces de rupture sous le microscope électronique à balayage

Afin de mieux comprendre les aspects microstructuraux et leurs liens avec le type de rupture, différentes surfaces de fissuration en impact Charpy et en flexion trois points ont été observées sous le microscope à balayage (voir annexe F).

Les figures (a, b, c, d, e), et (f, g, h, i, j), ainsi que (k, l, m, n, o) présentent les différentes micrographies des surfaces de rupture des échantillons NC, K1 30, et K2 30 respectivement aux vitesses de 1 mm/mn, 10 mm/mn, 100mm/mn, 500mm/mn, 2.5 m/s à température ambiante.

*Pour le système NC (non compatibilisé):*

Les figures a, b, c, d, e montrent les surfaces de rupture du mélange non compatibilisé 80PS/20EPR. Dans la partie ductile proche du début de l'entaille (figure a et c), les trous d'élastomères sont visibles et très peu déformés car leur forme est presque circulaire.

Par contre, au bout de l'entaille (figure b et d), en restant dans la même zone, un étirement de la matière est observé et les trous laissés par l'EPR sont moins visibles.

À 2.5 m/s (figure e impact Charpy), nous avons affaire à une micrographie laquelle est caractérisée par l'absence d'une déformation plastique. Cette micrographie présente un clivage très net.

*Pour le système K1 30 (compatibilisé par SEBS-3):*

Les figures f, g, h, i, et j présentent les surfaces de rupture du mélange compatibilisé avec 30% de SEBS-3 (K1 30).

L'examen des faciès montre que la rupture est ductile (figure f, g, h, i) et que cette dernière est caractérisée par un étirement de la matrice dont la surface est lisse et partiellement blanchie.

À l'augmentation de la vitesse (figure j), les étirements de la matrice sont négligeables et la forme de l'élastomère apparaît sur toute la surface.

Avant de commencer l'analyse des dernières micrographies (k, l, m, n, o), une conclusion s'impose après l'étude des faciès de rupture des dix précédentes figures. L'étude de ces dernières nous montre que la rupture fragile se fait essentiellement aux alentours d'élastomères et que la rupture ductile dépend de la déformation de la matrice.

*Pour le système K2 30 (compatibilisé par SEBS-2):*

Les micrographies (k, l, m, n, o) représentent les surfaces de rupture du mélange compatibilisé avec 30% de SEBS-2 (K2 30).

Sur ces différentes micrographies, toutes les caractéristiques liées à un faciès de surface ductile sont représentées à savoir:

- Surface partiellement blanchie et lisse

- Étirement de la matrice
- La déformation de la matrice est très accentuée et les trous d'élastomère apparaissent en-dessous de la surface.
- Les trous laissés par l'EPR sont moins visibles

Enfin, par rapport aux K1 30 et à température ambiante, ces micrographies traduisent l'excellence du comportement de cet agent interfacial.



## CONCLUSION

L'objectif de cette étude est d'identifier les différents processus de déformation développés dans le PS / EPR /AI et de vérifier les modèles proposés qui donnent les différents taux de restitution d'énergie à chaque type de rupture. L'AI (agent interfacial), est un copolymère tribloc de styrène/éthylène/butylène/styrène. Il est constitué de molécules longues et courtes. L'AI constitué de molécules longues est appelé K1 et a la masse moléculaire la plus élevée, tandis que celui constitué de molécules courtes (K2) a la masse moléculaire la plus faible ( $K1 > K2$ ). Ensuite étudier la performance de ces interfaces au choc et de répondre à la question suivante:

- Pourquoi telle interface est-elle meilleure que l'autre? L'est-elle à toutes les vitesses et températures?

L'étude entreprise nous a permis de caractériser la résistance à la fissuration du système PS / EPR / AI pour une large gamme de température à différentes vitesses de sollicitation. Ensuite une nouvelle approche basée sur la théorie d'Eyring a été appliquée afin de pouvoir déterminer le volume d'activation de la phase dispersée. Les résultats obtenus en ce qui concerne le test Impact Charpy à température ambiante nous montrent que le système non compatibilisé ainsi que le système K1 ont un comportement fragile tandis que pour le système K2, nous observons un comportement de type ductile à partir de 20% d'agent interfacial et les énergies de rupture évoluent en fonction de la concentration d'agent interfacial. Par contre pour le système NC et K1, il n'y a pas de variation notable. Avant d'éclaircir le rôle de la saturation interfaciale par les agents interfaciaux sur les propriétés mécaniques des mélanges et en tirer les conclusions nécessaires qui s'imposent, nous allons conclure d'abord sur les différents paramètres de rupture qui caractérisent les propagations stables et instables.

Les résultats des tests de flexion trois points montrent que la rupture fragile est favorisée par une diminution de la température et c'est valable pour les trois systèmes étudiés. Dans le domaine de transition, les faciès de rupture des éprouvettes de flexion trois points présentent une zone d'écoulement de contrainte au bout de la fissure de couleur blanche, suivie d'une partie distincte d'aspect rugueux qui caractérise la propagation instable. La surface blanche s'élargit

avec l'élévation de la température, et couvre ensuite toute la surface de rupture lorsque la propagation devient totalement stable.

La rupture semi-ductile en impact pour les trois systèmes se situe dans des domaines de température différente et dépend principalement du comportement de l'élastomère dans le matériau. Dans une rupture ductile, la caractéristique  $G_i$  décrit correctement le taux de déformation d'énergie à l'initiation. Par contre le module de déchirement  $T_a$  dépend de la géométrie de l'éprouvette tout en restant un bon indicateur de dissipation d'énergie dans le matériau. Pour ce type de rupture, les systèmes ont démontré l'existence de deux différents mécanismes principaux à travers lesquels l'énergie de déformation est absorbée.

Le premier mécanisme est lié à la déformation de la matrice et est plus favorisé par les faibles vitesses de sollicitation et les grandes températures de test (inférieures à la température de transition vitreuse du PS (matrice PS)).

Le deuxième mécanisme est lié au comportement de l'élastomère, et se manifeste principalement à des vitesses de sollicitation un peu plus élevées que celles du premier mécanisme et à des températures plus basses (supérieures à la température de transition vitreuse de l'élastomère).

Les paramètres  $G_{inst}$  et  $G_c$  caractérisent la propagation instable de la fissure, respectivement dans une rupture mixte et une rupture fragile. La caractéristique  $G_c$  augmente avec l'élévation de la température et la diminution de la vitesse de sollicitation. La rupture fragile est principalement une cassure des liens d'adhésion entre les particules de la phase dispersée et la matrice.

Les tests de DMTA nous ont permis de vérifier pour les trois systèmes étudiés la théorie de WLF à savoir que les maxima de tangente delta se déplacent vers les hautes températures lorsque la fréquence de sollicitation augmente. La théorie d'Arrhénius utilisée ici nous a aussi permis de déterminer le responsable de la relaxation moléculaire dans chaque système étudié (EPR pour K2 ). Mais pourquoi deux types de comportements différents sachant que les agents interfaciaux utilisés sont tous deux des copolymères de PS et EPR mais de masse moléculaire différente.

Pour répondre à cette question, une nouvelle approche nous semble nécessaire à utiliser. Il s'agit de la théorie d'Eyring qui nous permet de calculer les énergies d'activation ainsi que le

volume d'activation de la phase dispersée. Cette dernière nous aidera à répondre aux questions posées un peu plus haut.

Le système K2 (masse moléculaire la plus faible) a montré durant toute cette étude que l'EPR a formé une seconde phase qui est bien dispersée dans le système. Aussi il y avait une bonne adhésion entre la phase mère et la phase dispersée. Les particules d'élastomères enchâssées dans la matrice fragile encourage la nucléation des craquelures et ou des bandes de cisaillement. Elles agissent comme concentrateur de contraintes et favorisent ainsi la déformation de la phase matricielle avant la rupture finale. Ceci est un critère classique pour l'amélioration de la tenacité des polymères thermoplastiques en-dessous de leur température de transition vitreuse. La prédominance d'un des mécanismes dépend du type de matrice, de la taille des particules, de la vitesse de déformation et de la température de test (Kramer, 1982). Dans le cas du polystyrène, il s'agit d'un polymère amorphe ayant un mécanisme de déformation à la rupture typique des matériaux fragiles, caractérisé d'une formation de craquelures contenant de nombreuses fibrilles minces de matière très étirée. Entre ces fibrilles, existent des cavités. Dans le cas du système K2, les résultats d'Eyring nous ont donné pour la phase dispersée un volume d'activation élevé par rapport au système K1 et NC. Donc si nous avons un volume d'activation élevé, les cavités qui se trouvaient entre les fibrilles du polystyrène seront totalement occupées, ce qui va renforcer notre matériau et donc augmenter la résistance à l'impact, ce qui se traduit par une interface meilleure par rapport au système NC et K1.

Enfin, nous pouvons dire que bien que cela soit un phénomène complexe, la résistance à la rupture des mélanges de polymères possédant une phase caoutchoutique dépend de la structure moléculaire et des dimensions des particules de la phase dispersée, ainsi que du volume d'activation.

Enfin, il serait souhaitable d'approfondir un peu plus la théorie d'Eyring qui en fait est appliquée ici à un mélange de polymères et ensuite déterminer le pic de transition du PS en utilisant un DMTA qui travaillerait en cisaillement. (celui utilisé dans ce projet travaille en flexion). Il n'est pas conseillé d'utiliser un DMTA qui travaille en tension car les mêmes problèmes de ramollissement de l'échantillon apparaissent aussi (DMTA de Concordia).

Quand aux recommandations nécessaires à la poursuite éventuelle de ce projet, il serait souhaitable d'utiliser un DMTA qui travaillerait en cisaillement afin de bien déterminer le pic de

transition du Polystyrène. (Un DMTA qui travaille en flexion ou en tension) provoque le ramollissement de l'échantillon une fois que l'on dépasse le  $T_g$  du PS. Ensuite appliquer la théorie d'Eyring sur les concentrations intermédiaires de  $K_1$  et  $K_2$ .

## ANNEXE A

### Facteur de calibration pour le test Charpy (4)

#### *Valeurs de $\phi$*

a: profondeur de l'entaille

D: largeur de l'éprouvette

La résolution théorique se basant sur le facteur géométrique Y est expliqué dans les références 4 et 15. Le tableau ci-dessous présente les valeurs de  $\phi$  déterminées par J.G. Williams et coll. pour les longueurs de fissures courtes ( $a/D < 0.6$ ) des éprouvettes en plastiques.

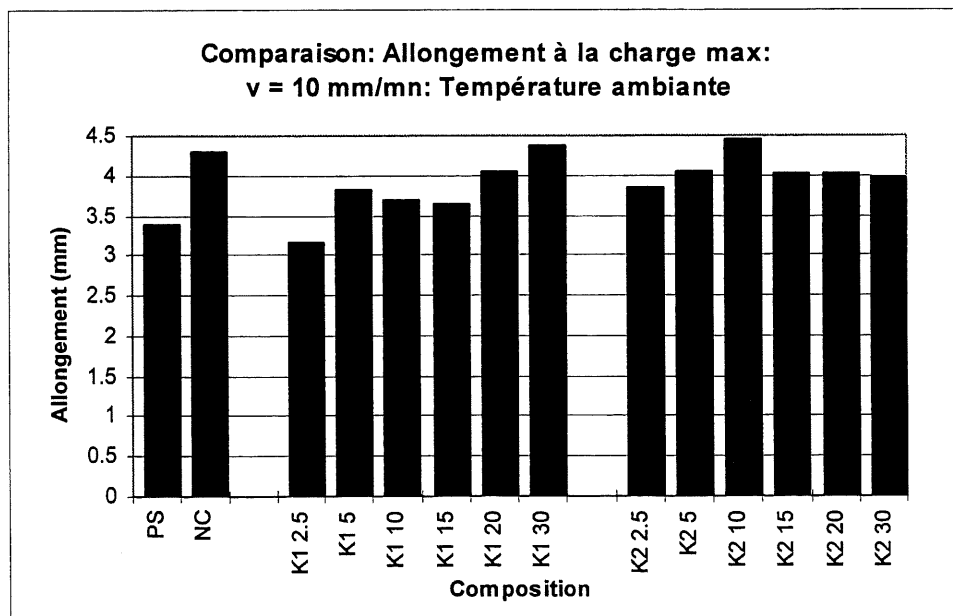
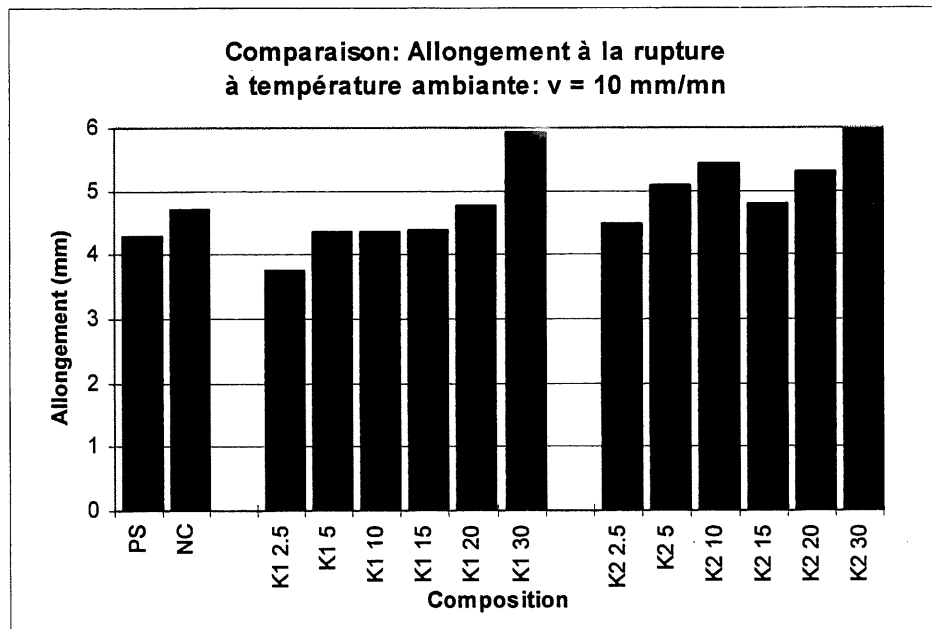
a / D	2L / D = 4	2L / D = 6	2L / D = 8	2L / D = 10	2L / D = 12
0.04	1.681	2.456	3.197	3.904	4.580
0.06	1.183	1.715	2.220	2.700	3.155
0.08	0.933	1.340	1.725	2.089	2.432
0.10	0.781	1.112	1.423	1.716	1.990
0.12	0.680	0.957	1.217	1.461	1.688
0.14	0.605	0.844	1.067	1.274	1.467
0.16	0.550	0.757	0.950	1.130	1.297
0.18	0.505	0.688	0.858	1.015	1.161
0.20	0.468	0.631	0.781	0.921	1.050
0.22	0.438	0.584	0.718	0.842	0.956
0.24	0.413	0.543	0.664	0.775	0.877
0.26	0.391	0.508	0.616	0.716	0.808
0.28	0.371	0.477	0.575	0.665	0.748
0.30	0.354	0.450	0.538	0.619	0.694
0.32	0.339	0.425	0.505	0.578	0.647
0.34	0.324	0.403	0.475	0.542	0.603
0.36	0.311	0.382	0.447	0.508	0.564
0.38	0.299	0.363	0.422	0.477	0.527
0.40	0.287	0.345	0.398	0.448	0.494
0.42	0.276	0.328	0.376	0.421	0.462
0.44	0.265	0.311	0.355	0.395	0.433
0.46	0.254	0.296	0.335	0.371	0.405
0.48	0.244	0.281	0.316	0.349	0.379
0.50	0.233	0.267	0.298	0.327	0.355
0.52	0.224	0.253	0.281	0.307	0.332
0.54	0.214	0.240	0.265	0.288	0.310
0.56	0.205	0.228	0.249	0.270	0.290
0.58	0.196	0.216	0.235	0.253	0.271
0.6	0.187	0.205	0.222	0.238	0.253

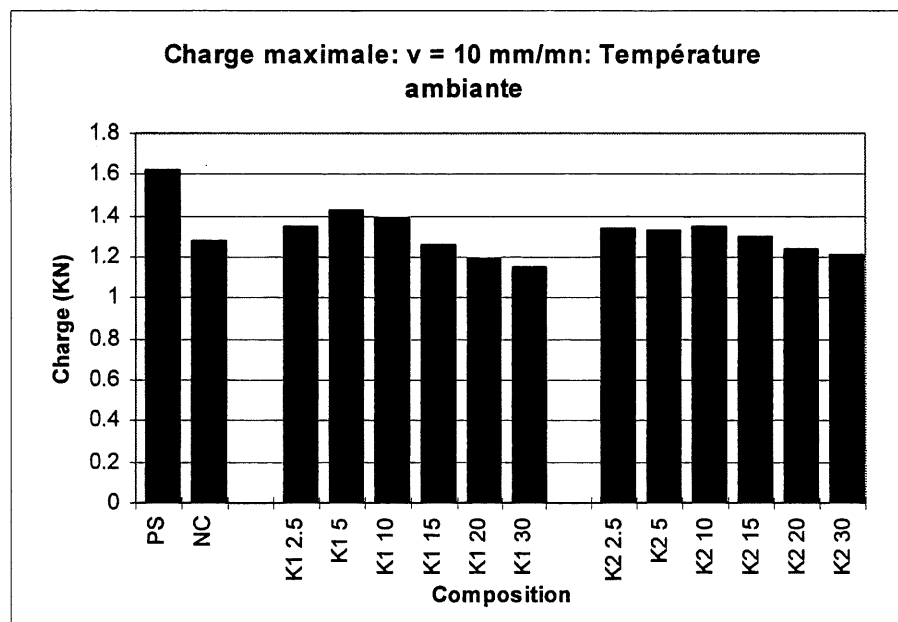
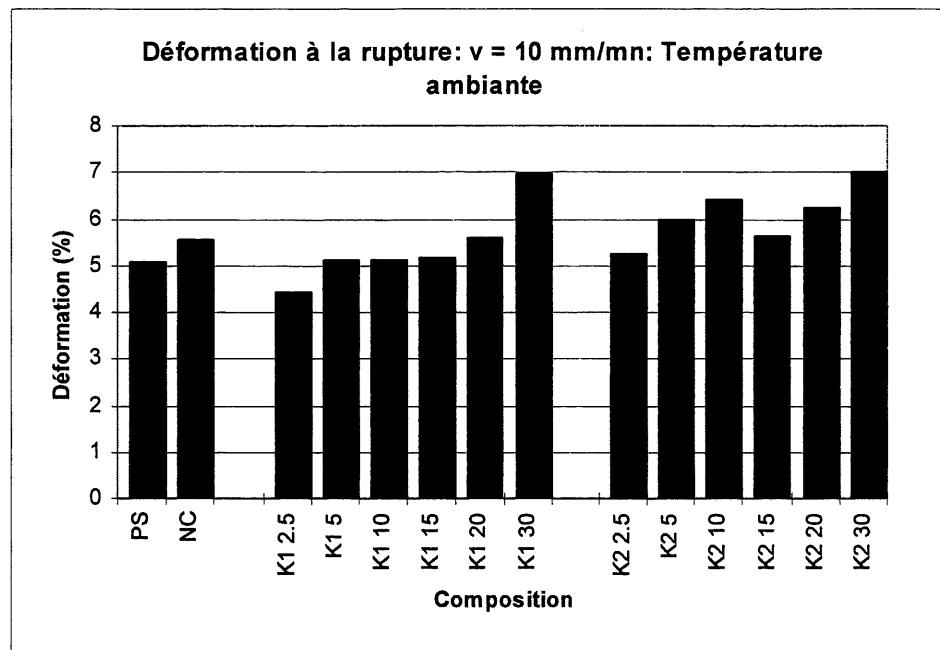
*Valeurs de  $\phi$  obtenues par MATLAB*

<b>a / D</b>	<b>2L / D = 4</b>	<b>a / D</b>	<b>2L / D = 4</b>
<b>0.01</b>	6.156	<b>0.41</b>	0.2816
<b>0.02</b>	3.173	<b>0.42</b>	0.276
<b>0.03</b>	2.179	<b>0.43</b>	0.2705
<b>0.04</b>	1.682	<b>0.44</b>	0.265
<b>0.05</b>	1.383	<b>0.45</b>	0.2597
<b>0.06</b>	1.183	<b>0.46</b>	0.2544
<b>0.07</b>	1.041	<b>0.47</b>	0.2492
<b>0.08</b>	0.933	<b>0.48</b>	0.244
<b>0.09</b>	0.8491	<b>0.49</b>	0.2389
<b>0.10</b>	0.7817	<b>0.50</b>	0.2339
<b>0.11</b>	0.7262	<b>0.51</b>	0.2289
<b>0.12</b>	0.6796	<b>0.52</b>	0.224
<b>0.13</b>	0.64	<b>0.53</b>	0.2191
<b>0.14</b>	0.6058	<b>0.54</b>	0.2143
<b>0.15</b>	0.5759	<b>0.55</b>	0.2096
<b>0.16</b>	0.5495	<b>0.56</b>	0.205
<b>0.17</b>	0.5261	<b>0.57</b>	0.2005
<b>0.18</b>	0.5051	<b>0.58</b>	0.1961
<b>0.19</b>	0.4861	<b>0.59</b>	0.1917
<b>0.20</b>	0.4689	<b>0.6</b>	0.1875
<b>0.21</b>	0.4531	<b>0.61</b>	0.1834
<b>0.22</b>	0.4387	<b>0.62</b>	0.1794
<b>0.23</b>	0.4254	<b>0.63</b>	0.1755
<b>0.24</b>	0.4131	<b>0.64</b>	0.1718
<b>0.25</b>	0.4017	<b>0.65</b>	0.1682
<b>0.26</b>	0.391	<b>0.66</b>	0.1647
<b>0.27</b>	0.381	<b>0.67</b>	0.1613
<b>0.28</b>	0.3717	<b>0.68</b>	0.1581
<b>0.29</b>	0.3628	<b>0.69</b>	0.155
<b>0.30</b>	0.3544	<b>0.7</b>	0.1521
<b>0.31</b>	0.3465	<b>0.71</b>	0.1493
<b>0.32</b>	0.3389	<b>0.72</b>	0.1466
<b>0.33</b>	0.3316	<b>0.73</b>	0.1441
<b>0.34</b>	0.3246	<b>0.74</b>	0.1417
<b>0.35</b>	0.3179	<b>0.75</b>	0.1395
<b>0.36</b>	0.3115	<b>0.76</b>	0.1374
<b>0.37</b>	0.3052	<b>0.77</b>	0.1354
<b>0.38</b>	0.2991	<b>0.78</b>	0.1335
<b>0.39</b>	0.2931	<b>0.79</b>	0.1317
<b>0.40</b>	0.2873	<b>0.80</b>	0.1301

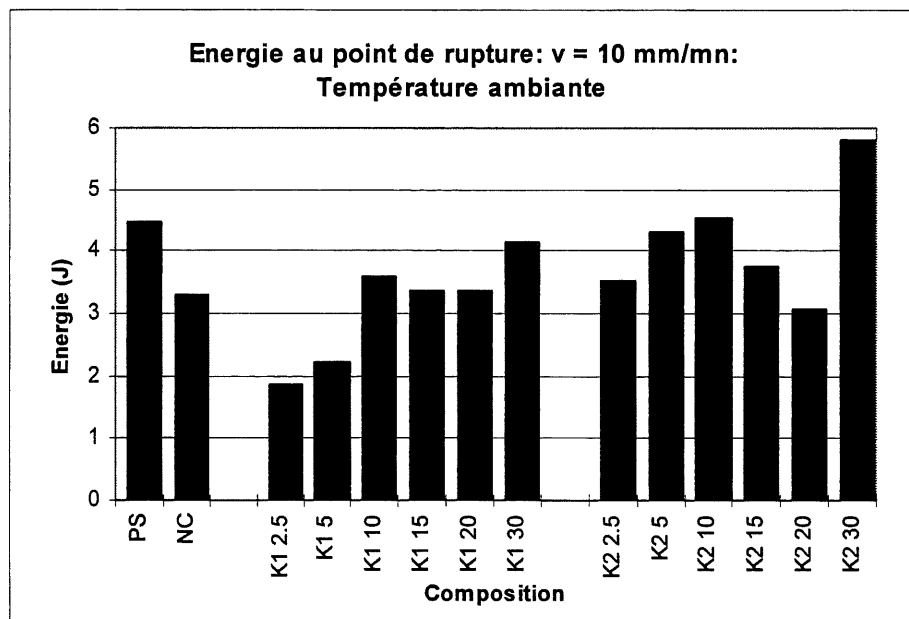
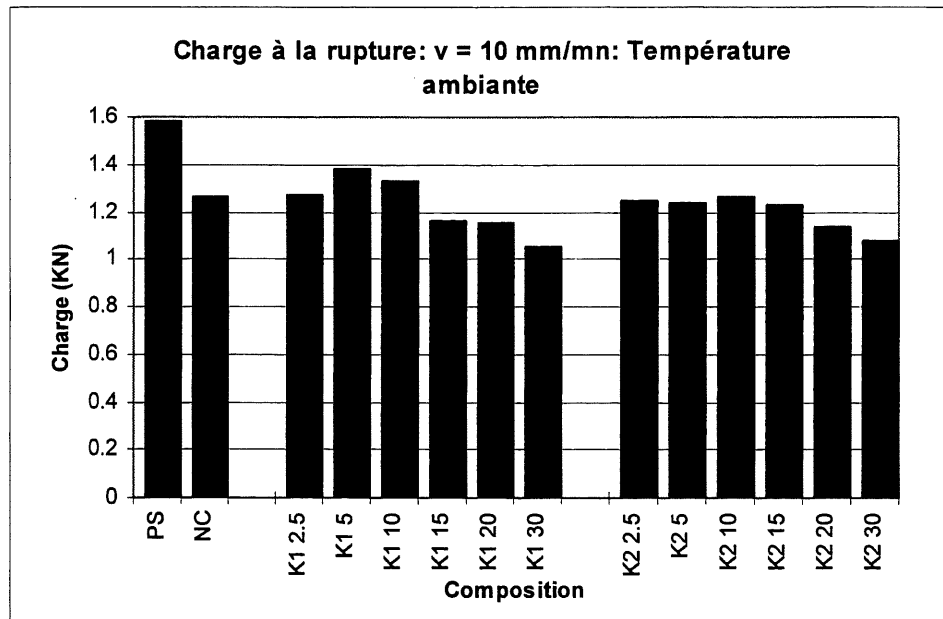
## ANNEXE B

### *Les courbes des tests de traction*

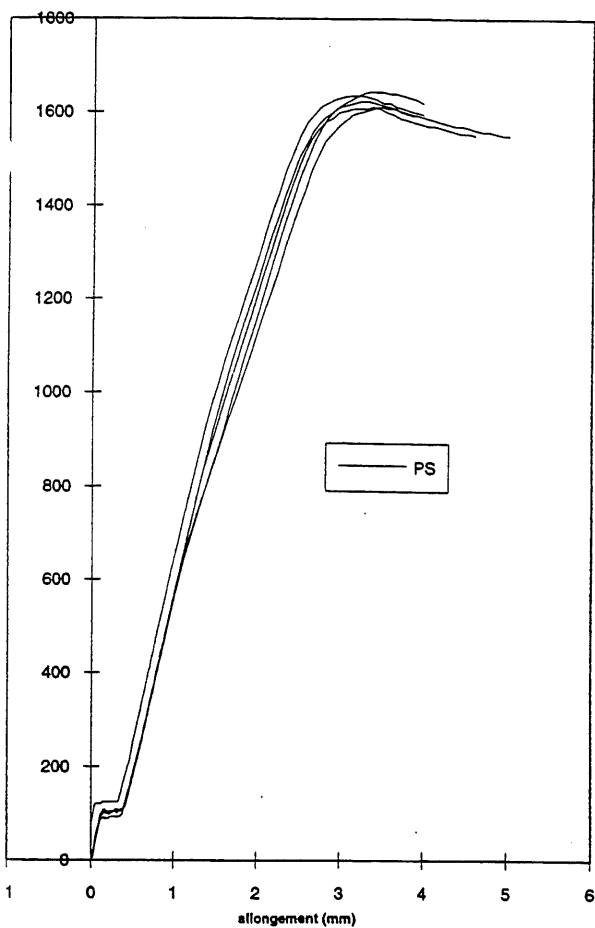




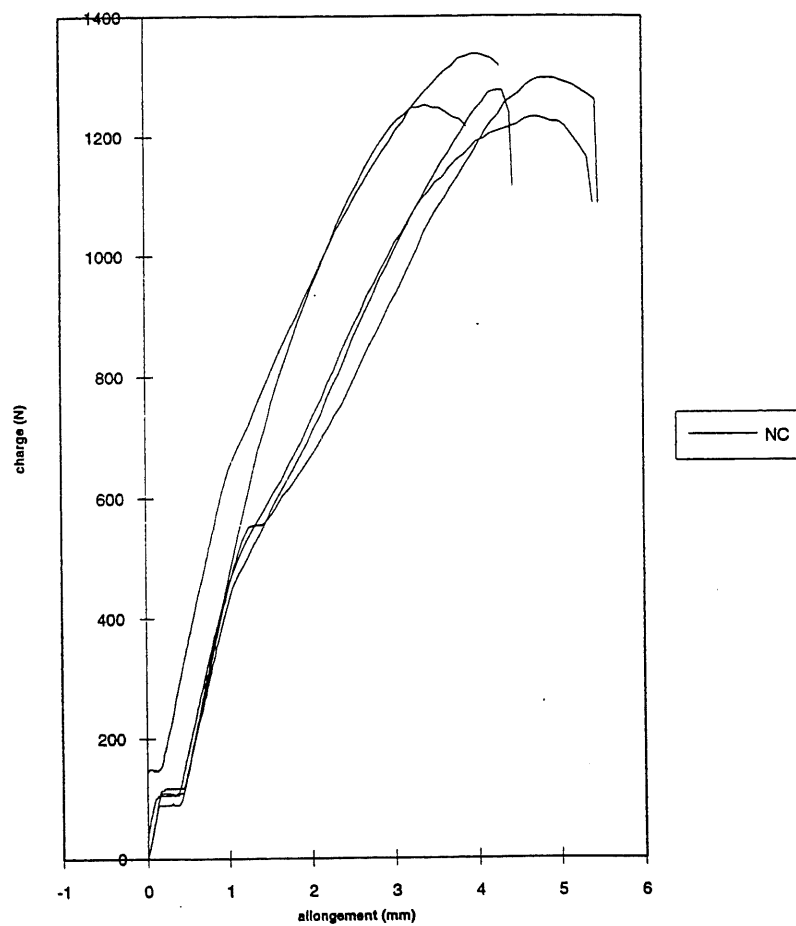




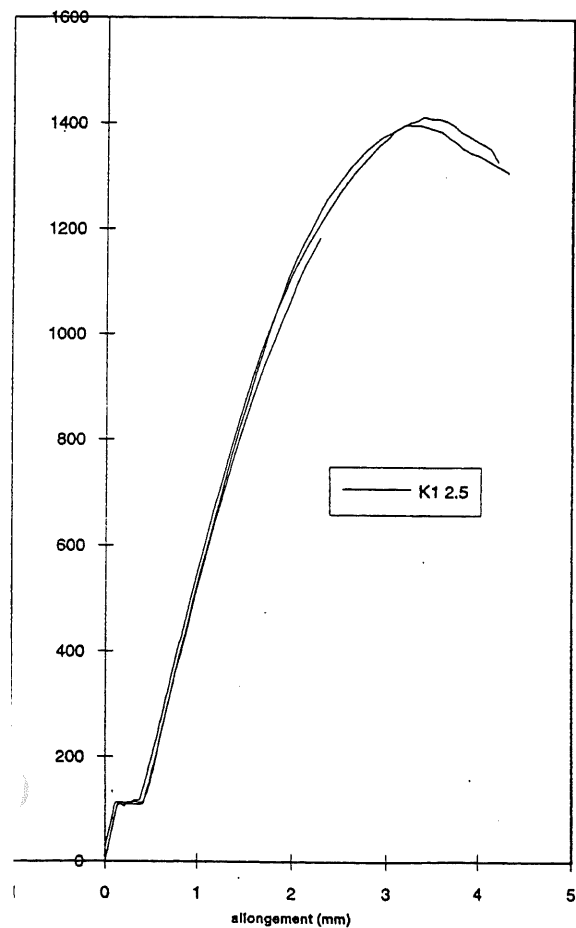
Essai de traction- Température ambiante- PS



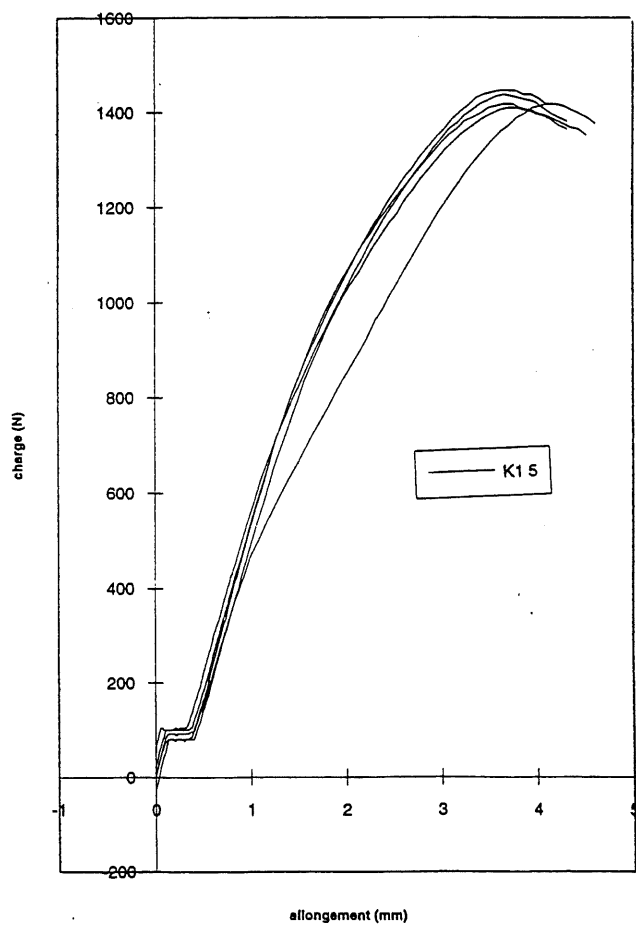
Essai de traction- Température ambiante- NC



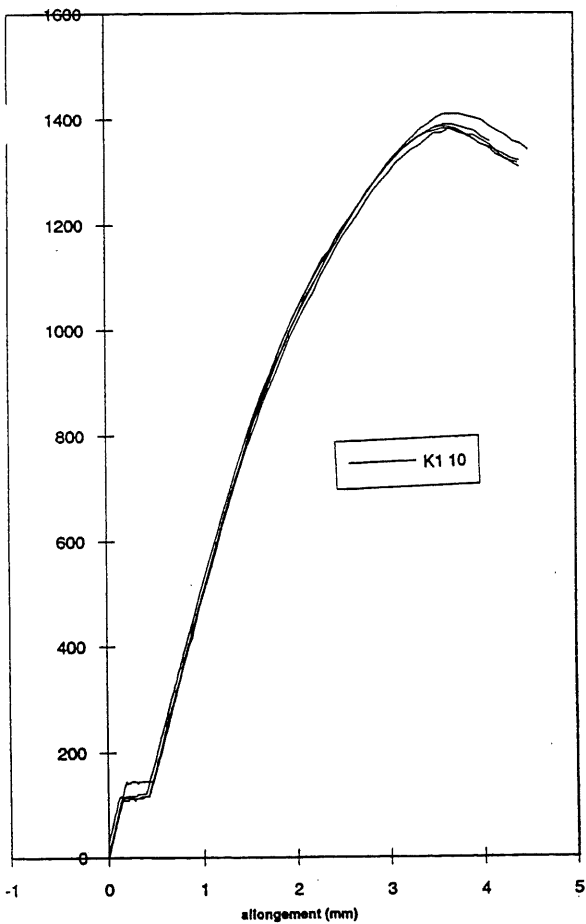
Essai de traction- Température ambiante- K1-2.5



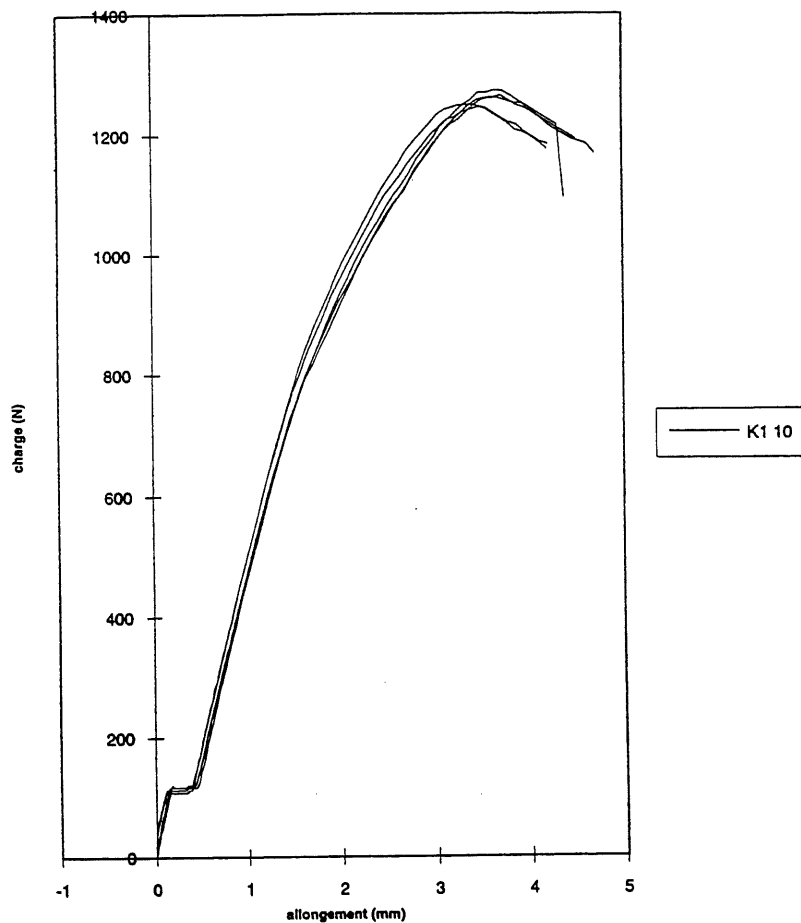
Essai de traction- Température ambiante- K1-5



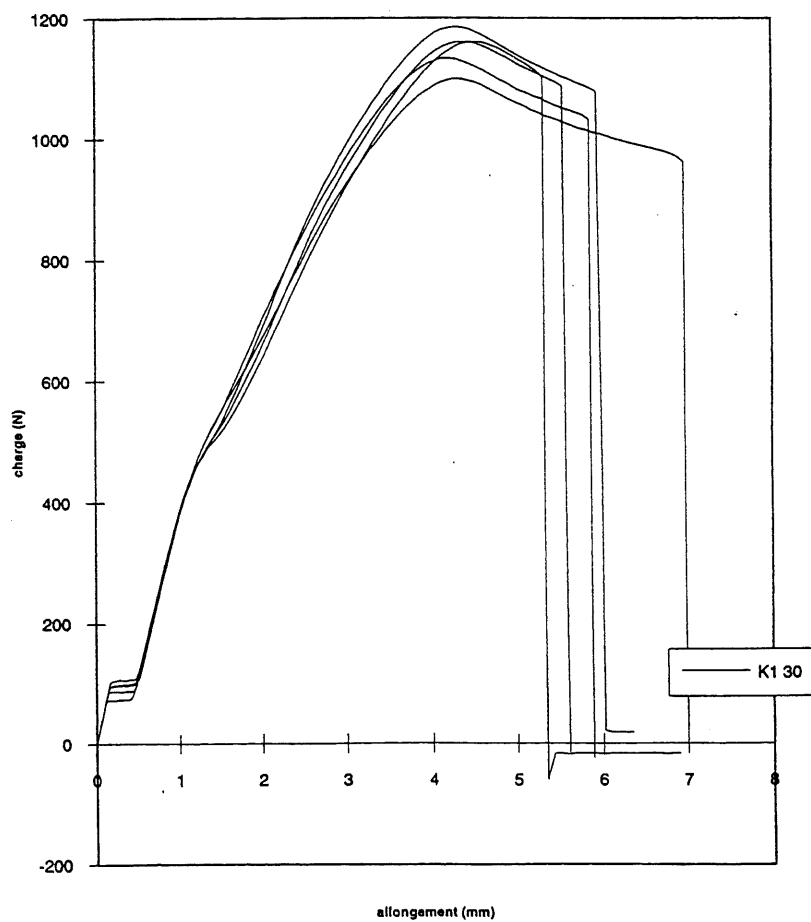
Essai de traction- Température ambiante- K1-10



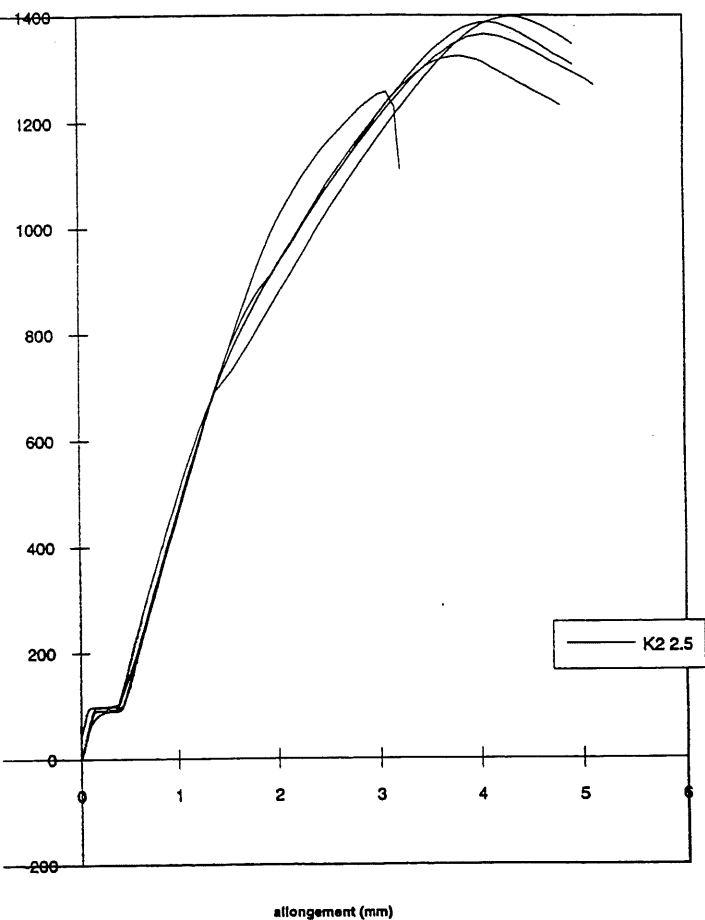
Essai de traction- Température ambiante- K1-15



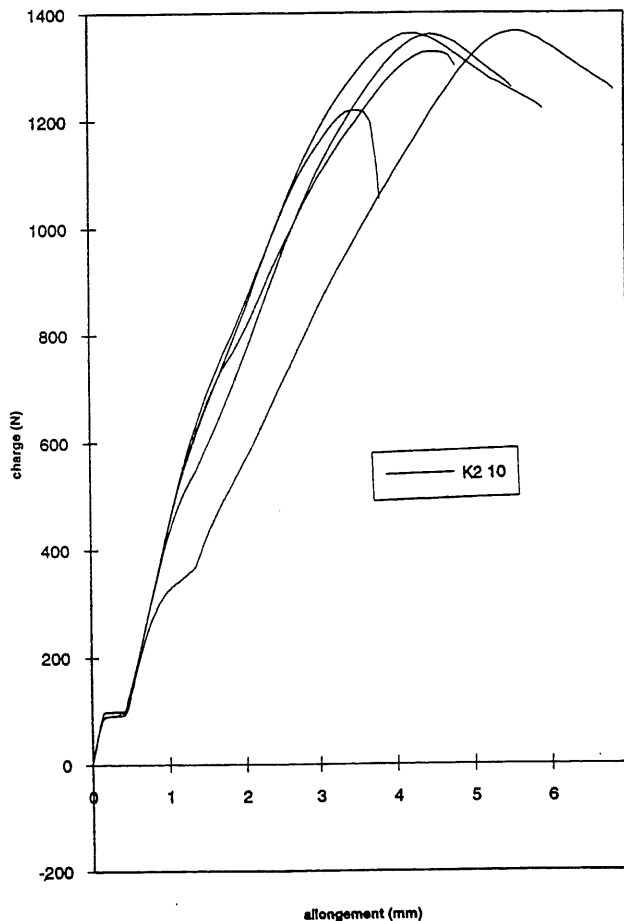
Essai de traction- Température ambiante- K1-30



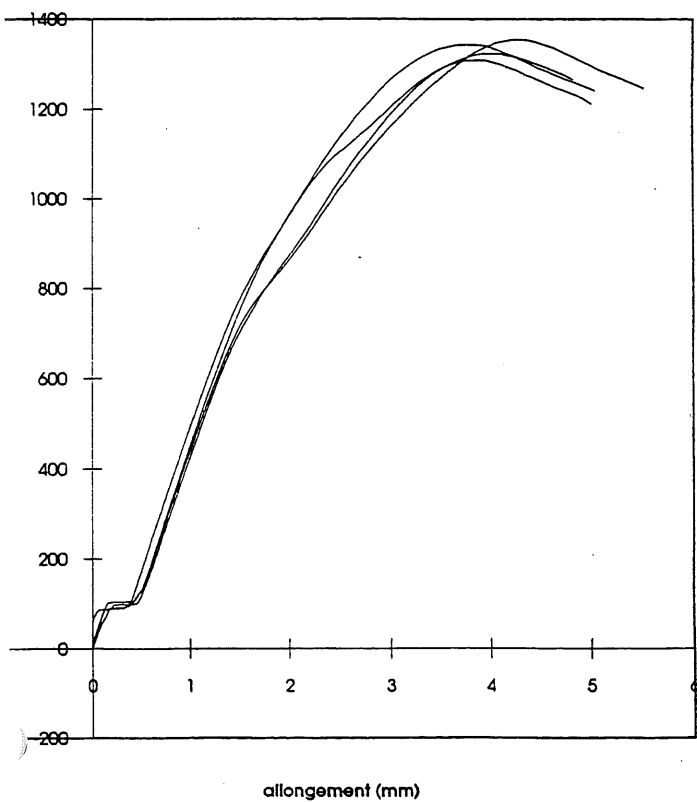
Essai de traction- Température ambiante- K2-2.5



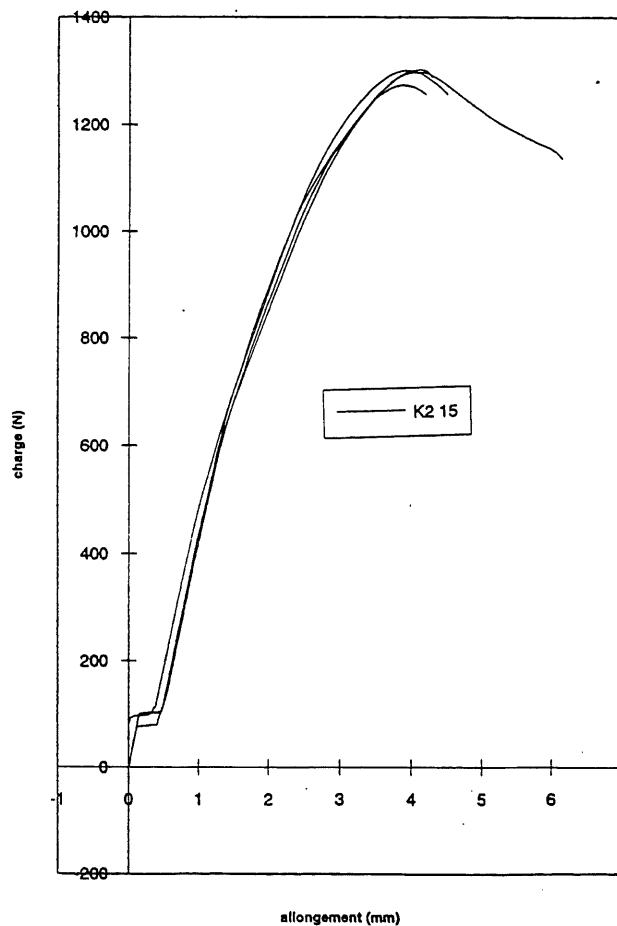
Essai de traction- Température ambiante- K2-10



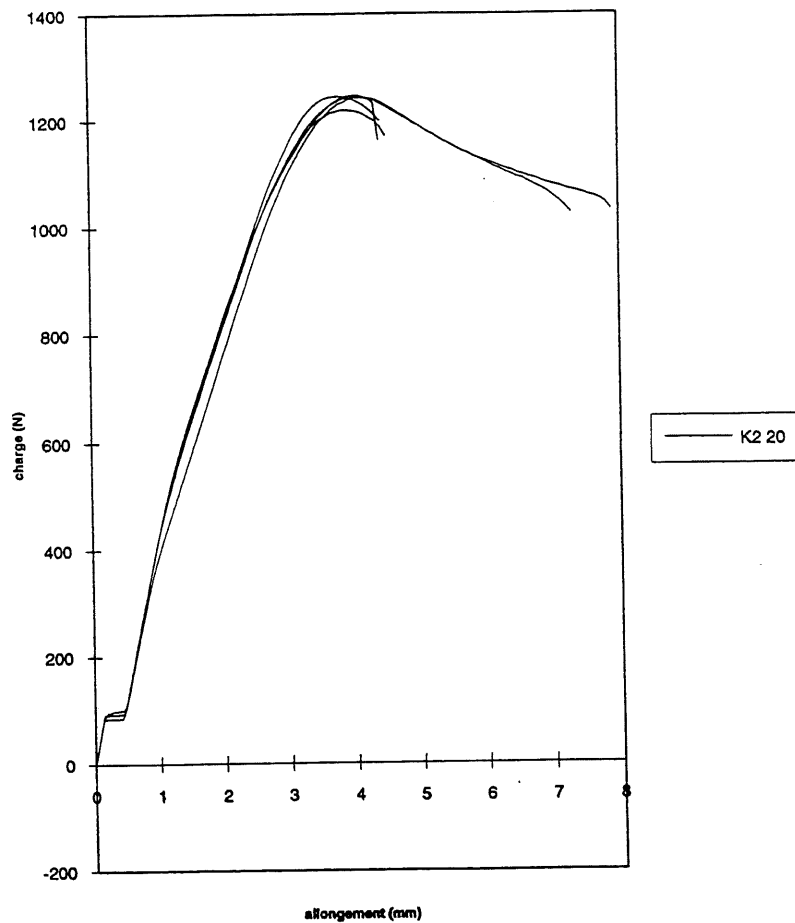
Essai de traction- Température ambiante- K2-5



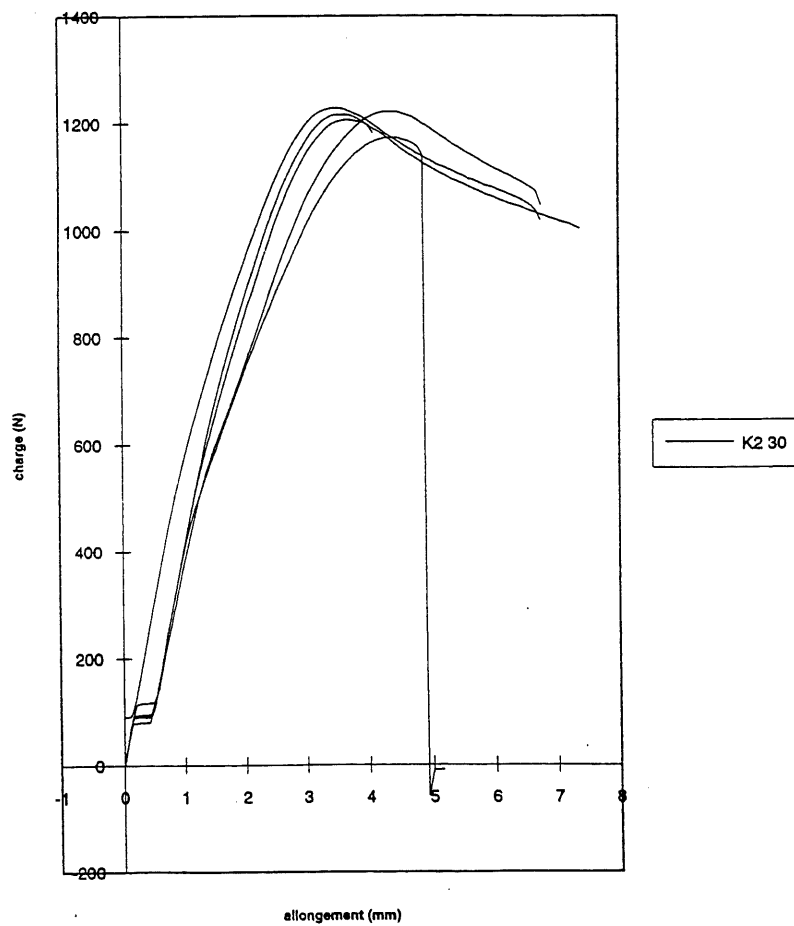
Essai de traction- Température ambiante- K2-15



Essai de traction- Température ambiante- K2-20

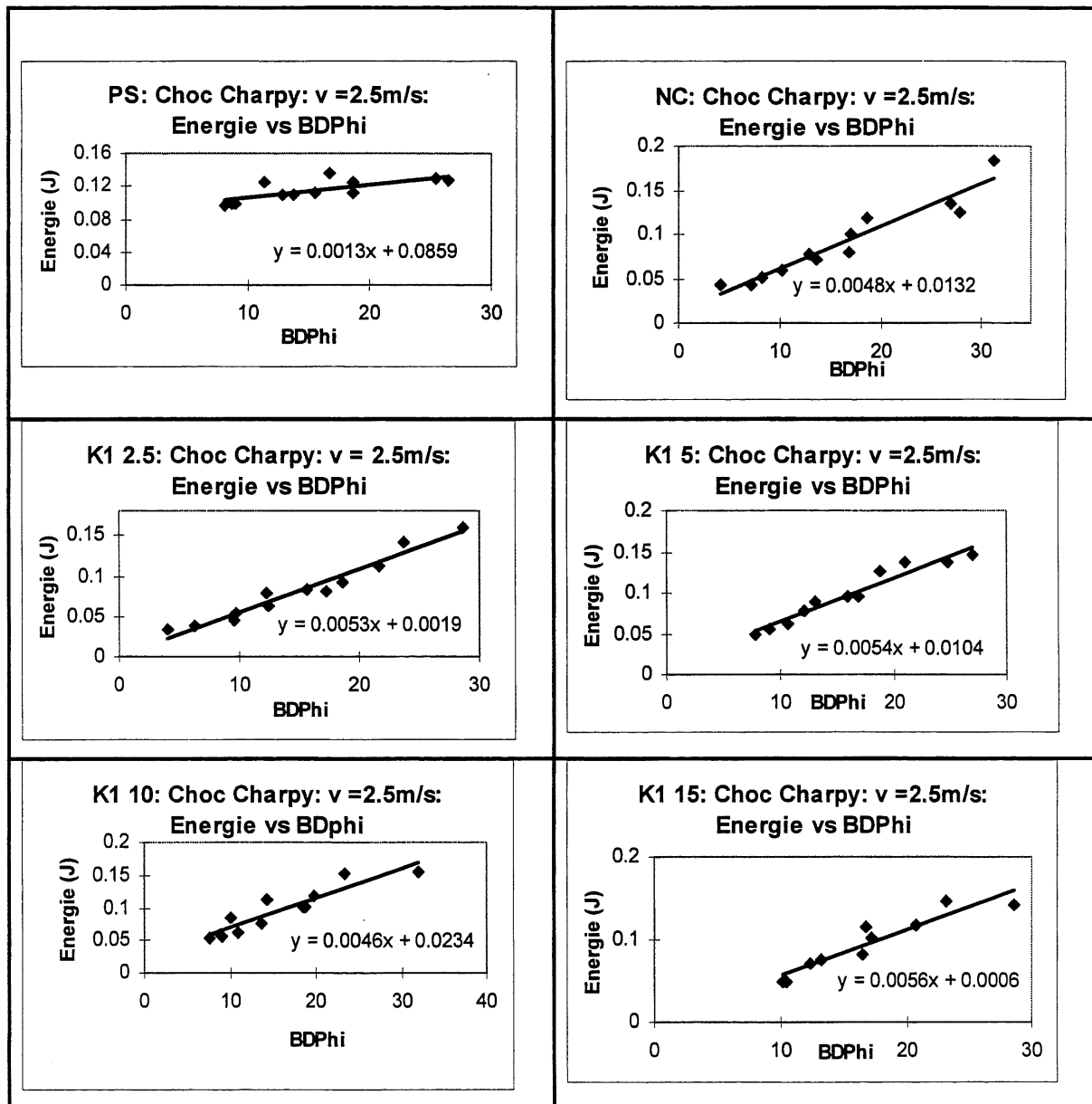


Essai d'etraction- Température ambiante- K2-30

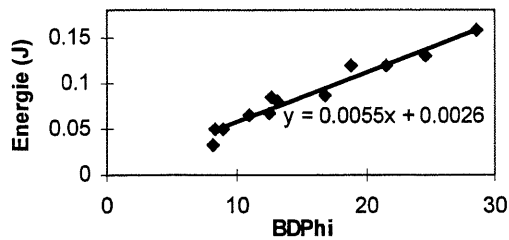


## ANNEXE C

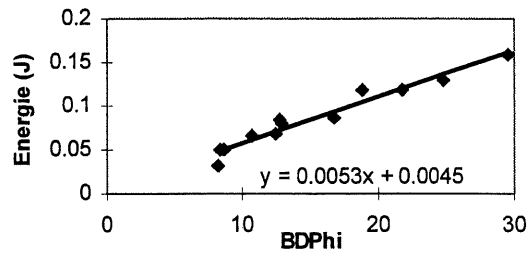
### *Courbes des modèles appliqués à différents types de rupture en Impact Charpy et flexion trois points*



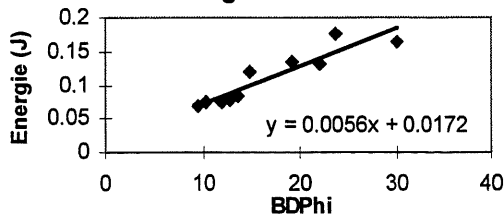
**K1 20: Choc Charpy: v = 2.5m/s:  
Energie vs BDPHi**



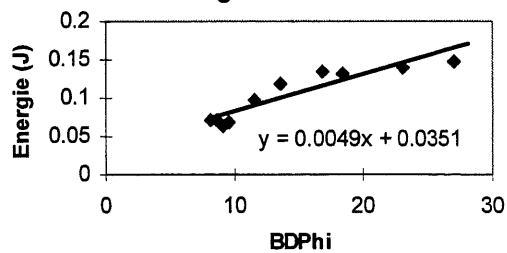
**K1 30: Choc Charpy: v = 2.5m/s:  
Energie vs BDPHi**



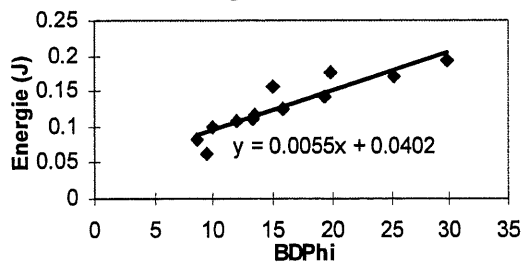
**K2 2.5: Choc Charpy: v = 2.5m/s:  
Energie vs BDPHi**



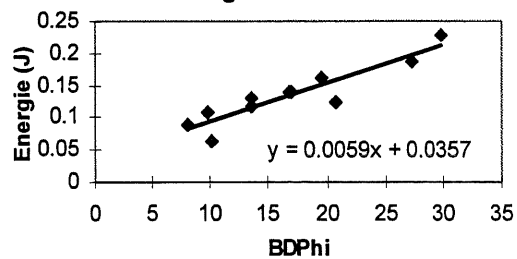
**K2 5: Choc Charpy: v = 2.5m/s:  
Energie vs BDPHi**



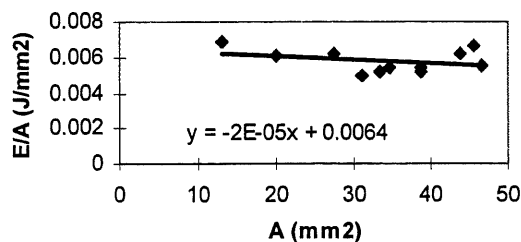
**K2 10: Choc Charpy: v = 2.5m/s:  
Energie vs BDPHi**



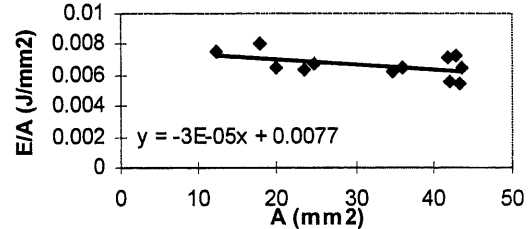
**K2 15: Choc Charpy: v = 2.5m/s:  
Energie vs BDPHi**



**K2 20: Choc Charpy: v = 2.5m/s:  
E/A vs A**

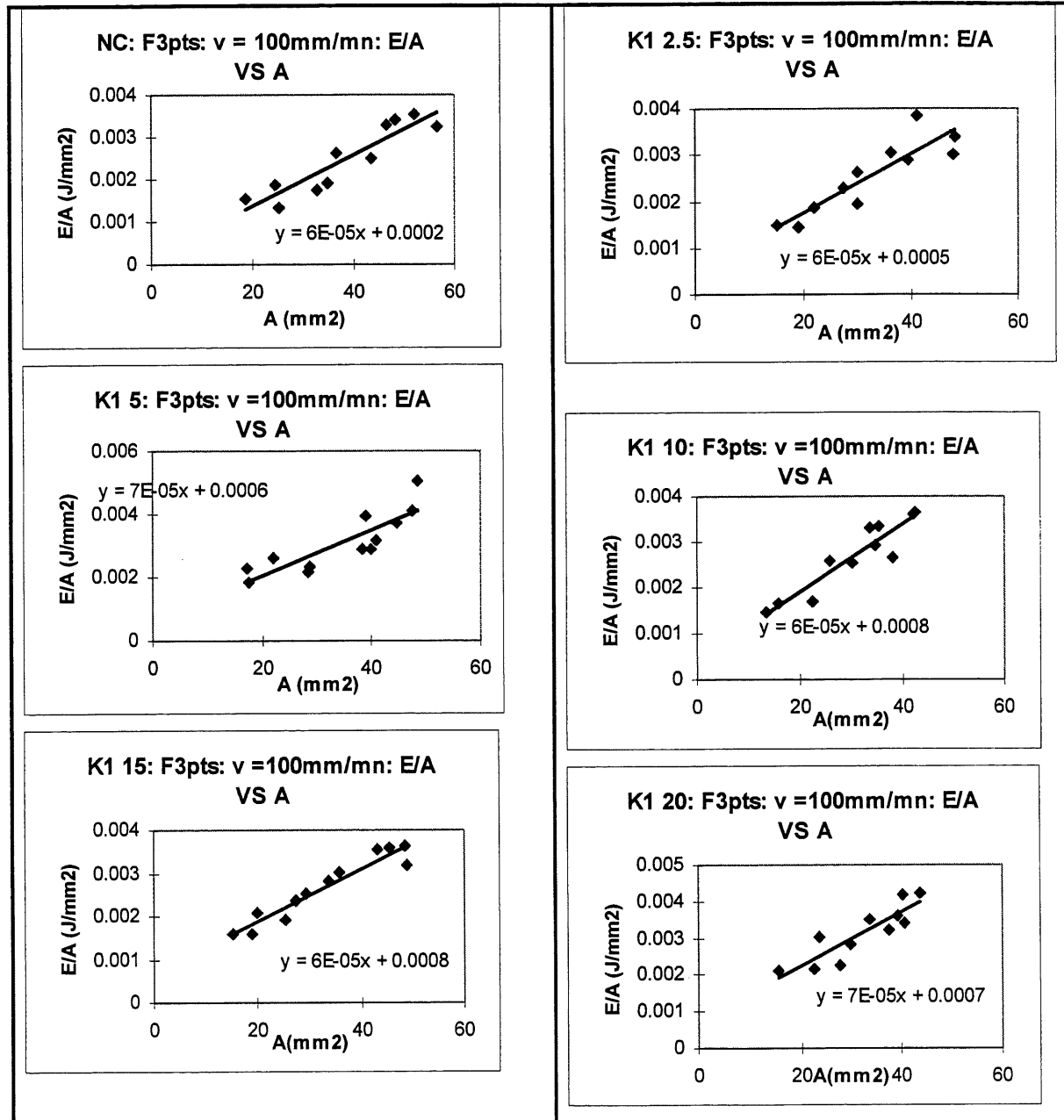


**K2 30: Choc Charpy: v = 2.5m/s:  
E/A vs. A**



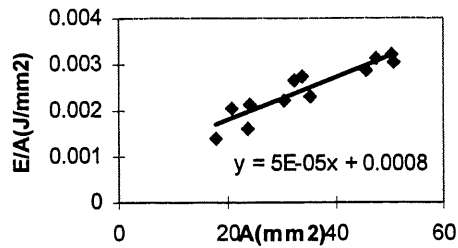
## Résultats de Flexion trois points sur Instron

à température ambiante:  $v = 100 \text{ mm/mn}$

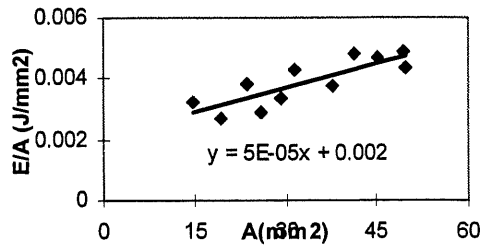




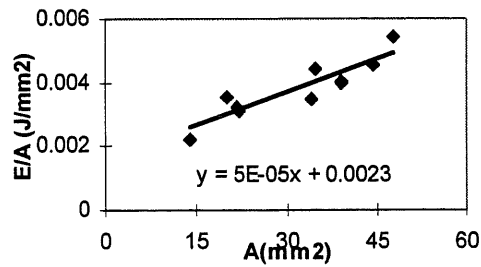
**K1 30: F3pts: v = 100mm/mn:  
E/A VS A**



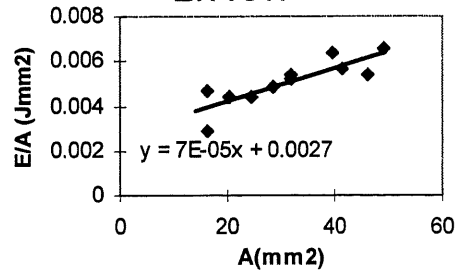
**K2 2.5: F3pts: v = 100mm/mn:  
E/A VS A**



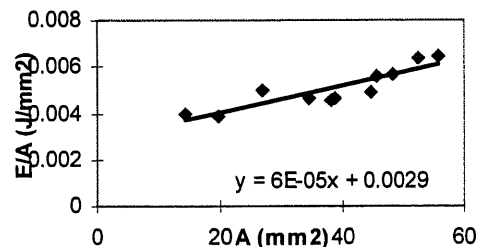
**K2 5: F3pts: v = 100mm/mn: E/A  
VS A**



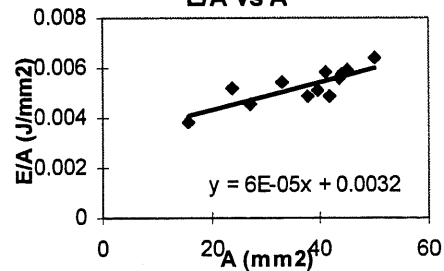
**K2 10: F3pts: v = 100mm/mn:  
E/A VS A**



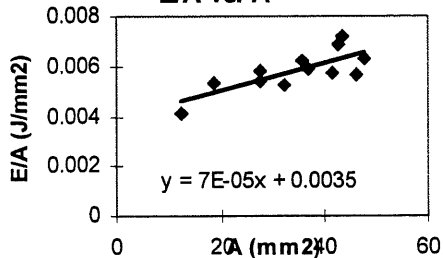
**K2 15: F3pts: v = 100mm/mn:  
E/A VS A**



**K2 20: F3pts: v = 100mm/mn:  
E/A vs A**

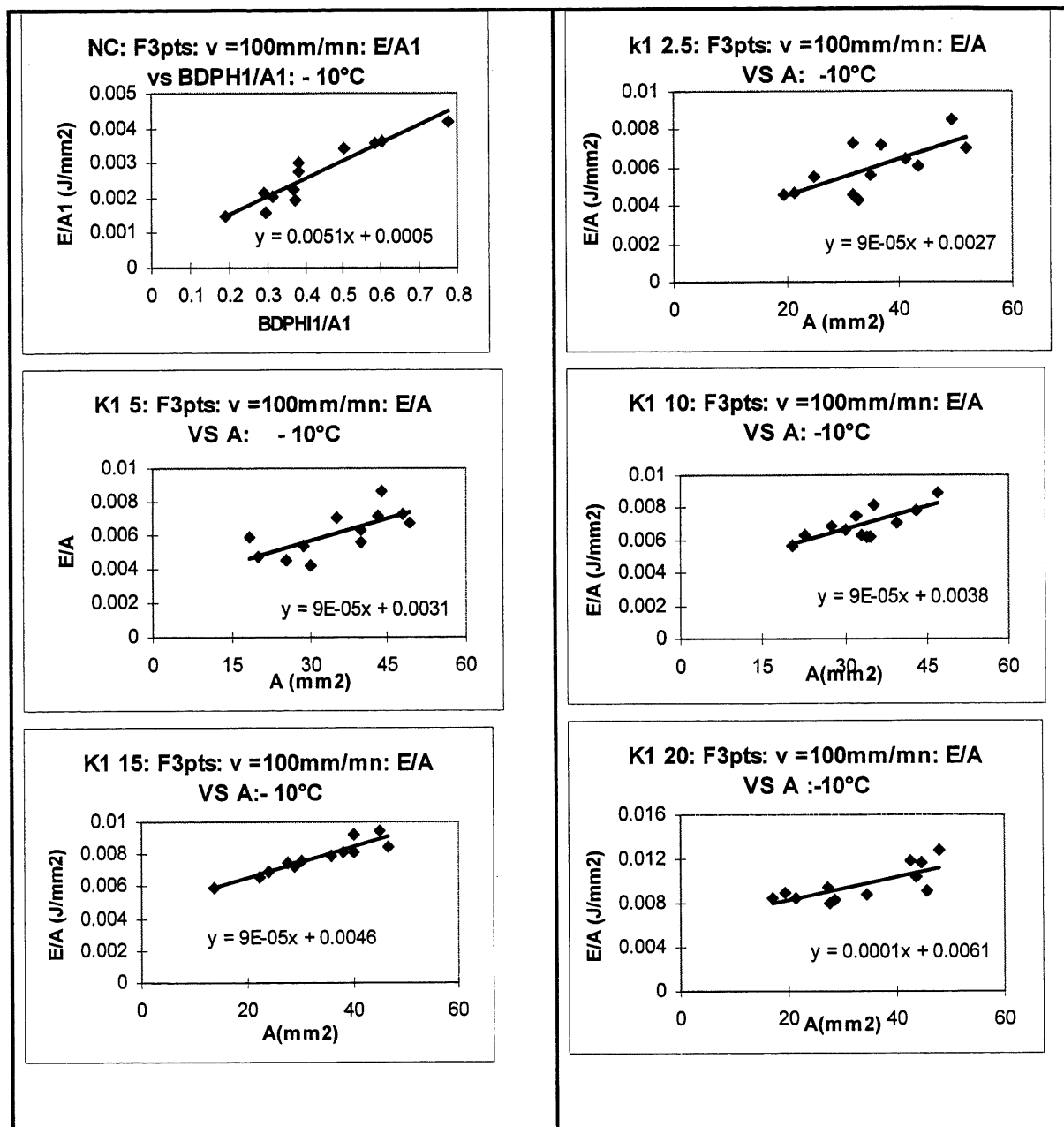


**K2 30: F3pts: v = 100mm/mn:  
E/A vs. A**

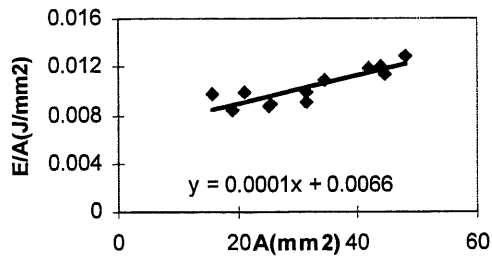


# Flexion trois points sur Instron à -10°C

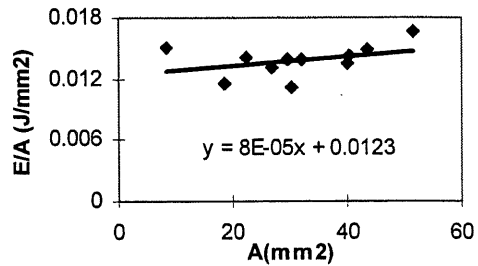
$v = 100 \text{ mm/mn}$



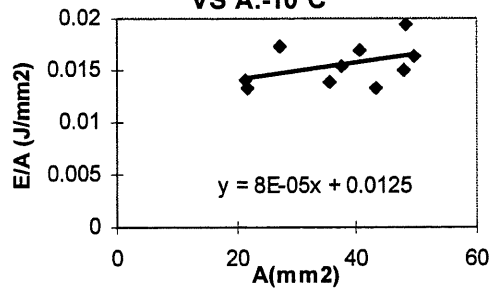
**K1 30: F3pts: v =100mm/mn: E/A  
VS A: -10°C**



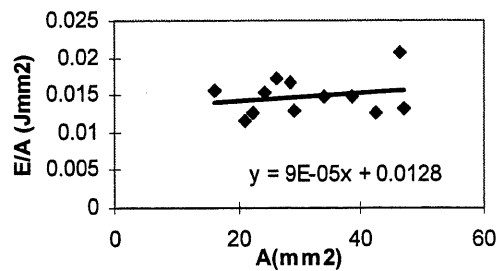
**K2 2.5: F3pts: v =100mm/mn: E/A VS A: -10°C**



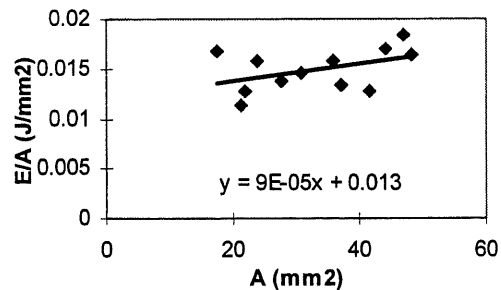
**K2 5: F3pts: v =100mm/mn: E/A  
VS A: -10°C**



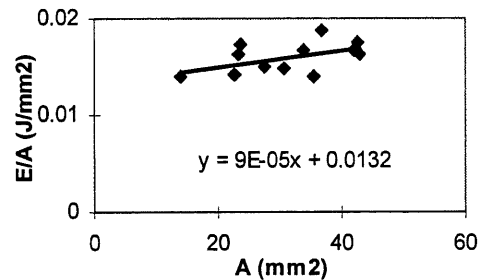
**K2 10: F3pts: v =100mm/mn: E/A  
VS A: -10°C**



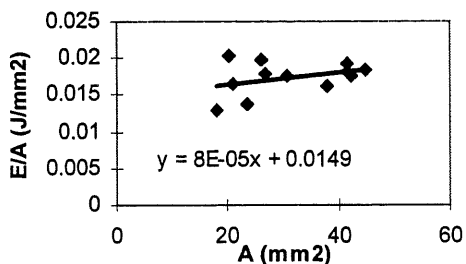
**K2 15: F3pts: v =100mm/mn: E/A VS A: -10°C**



**K2 20: F3pts: v =100mm/mn: E/A vs A: -10°C**

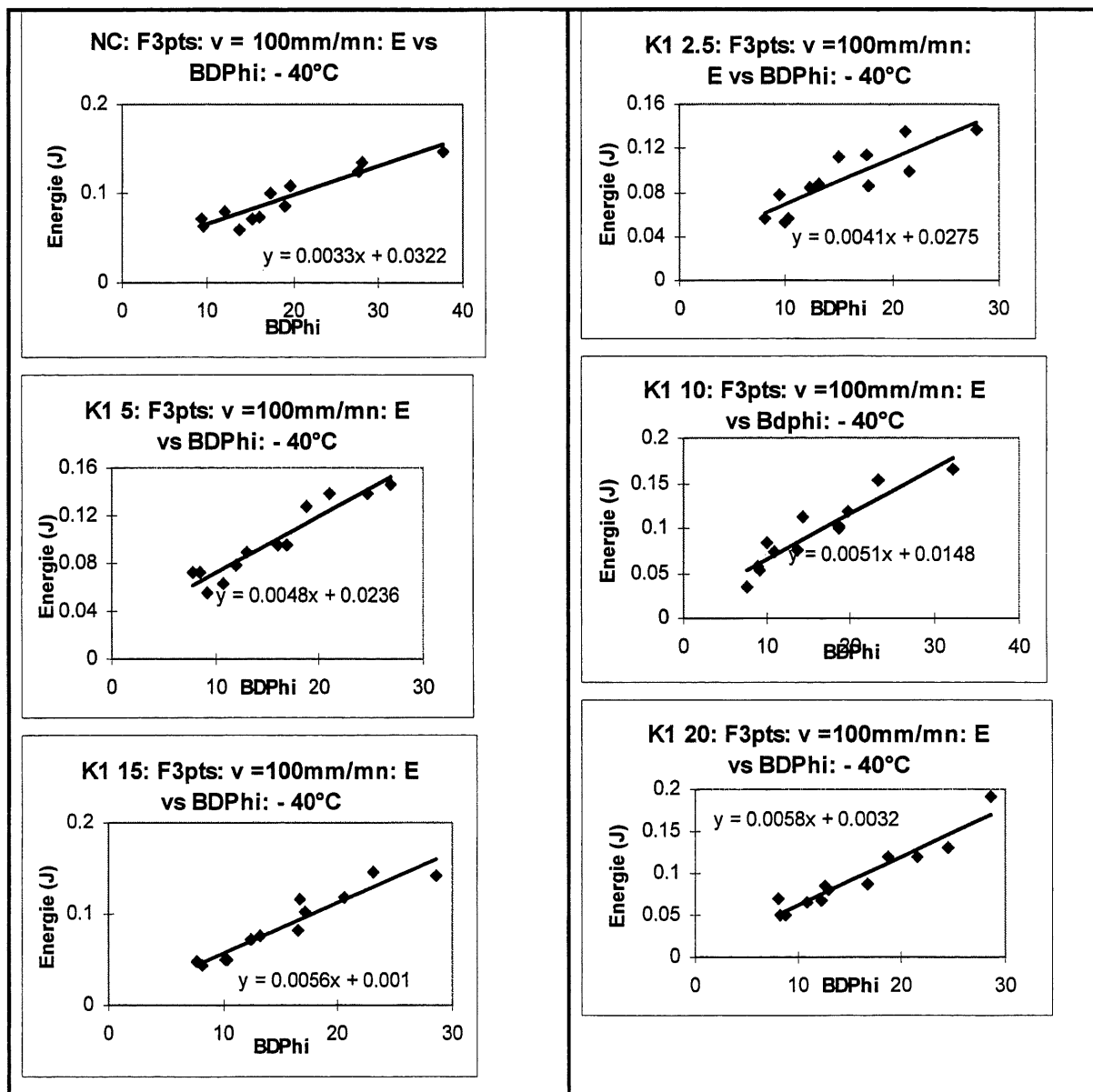


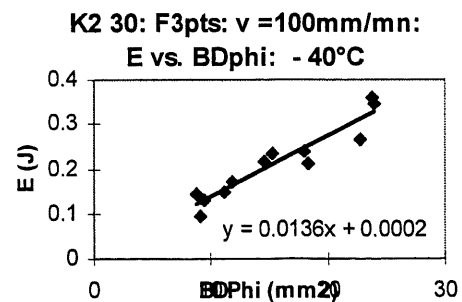
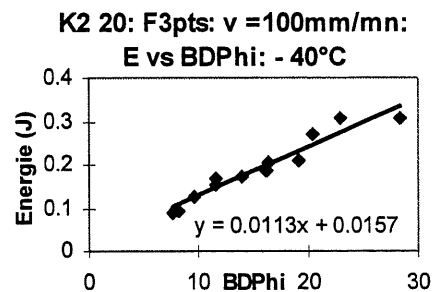
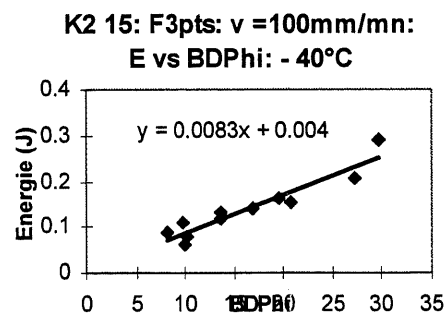
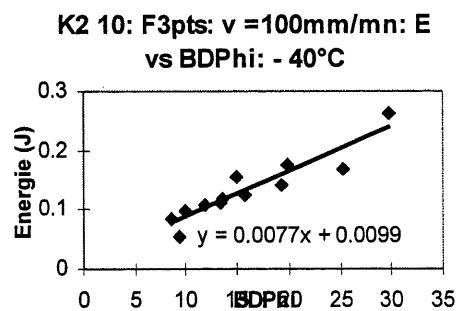
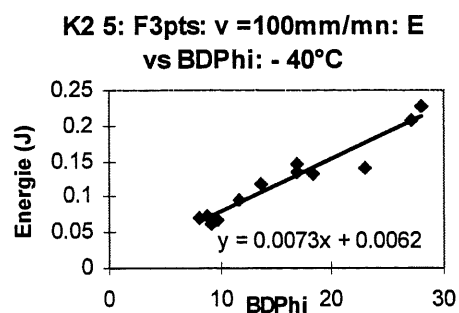
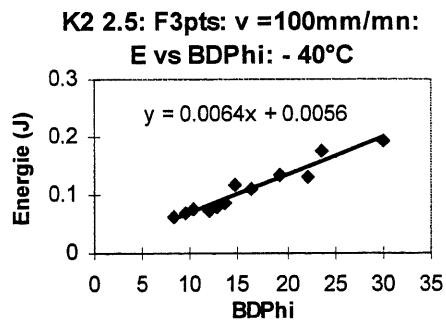
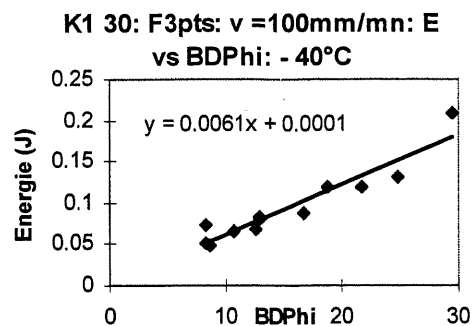
**K2 30: F3pts: v =100mm/mn: E/A vs. A: -10°C**



# Flexion trois points sur Instron à - 40°C

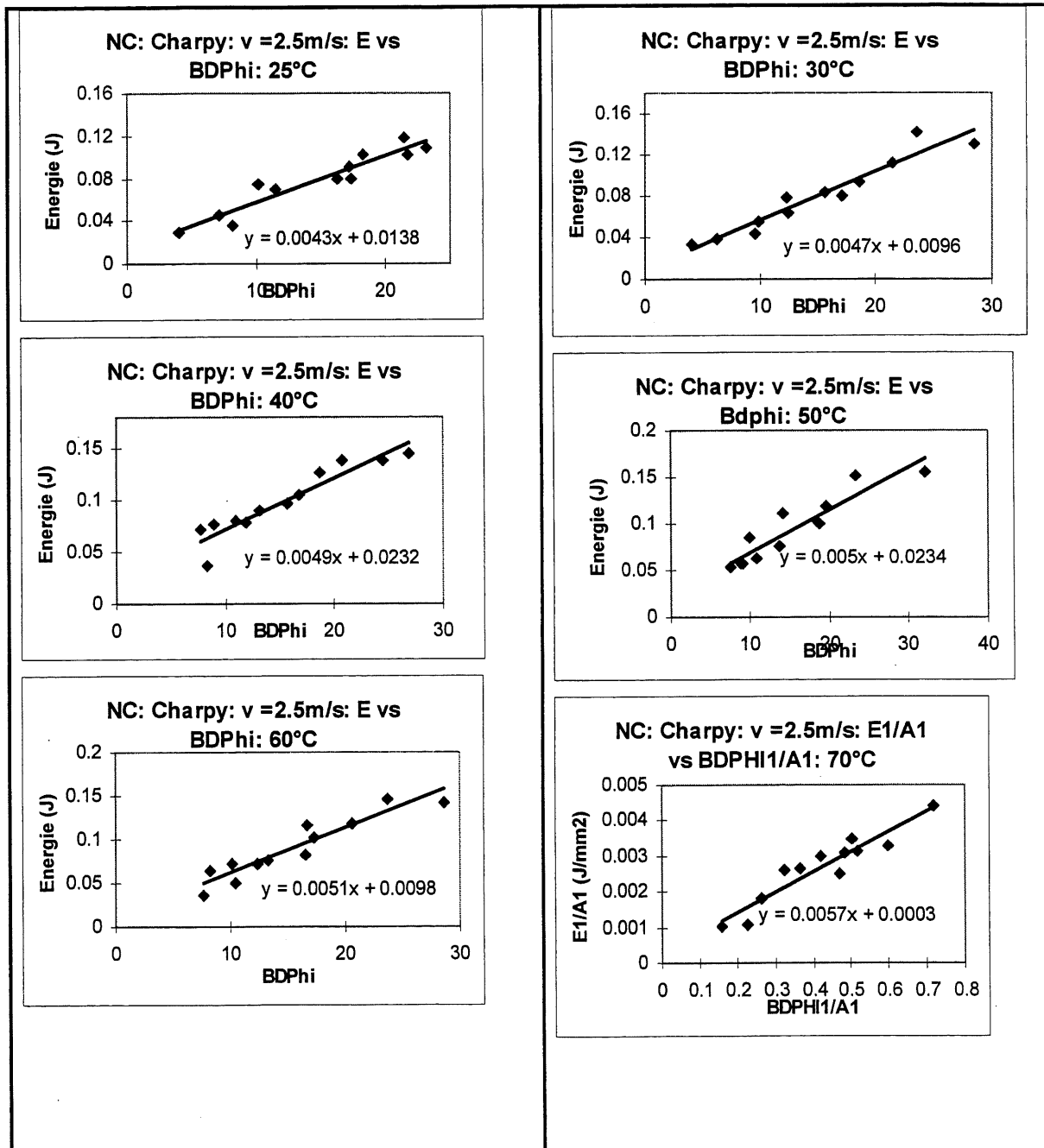
$v = 100 \text{ mm/mn}$

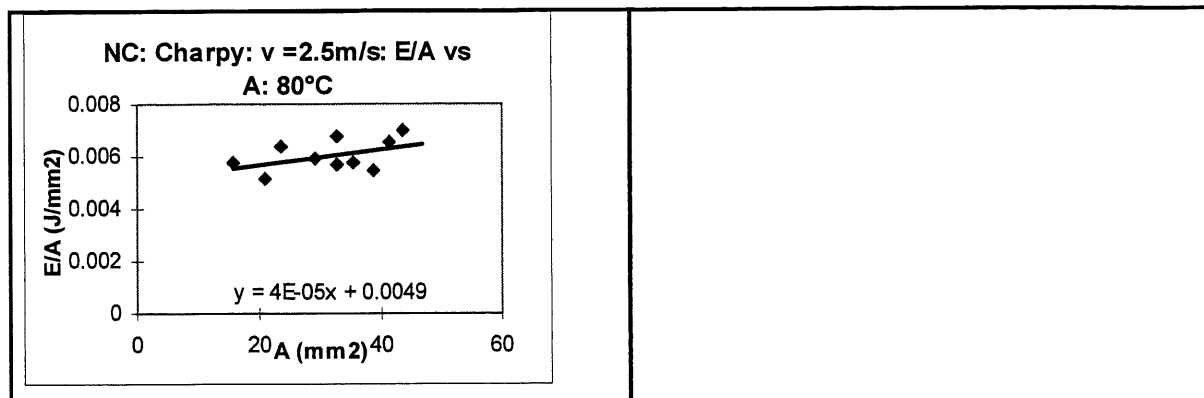




## *Impact Charpy à différentes températures pour NC*

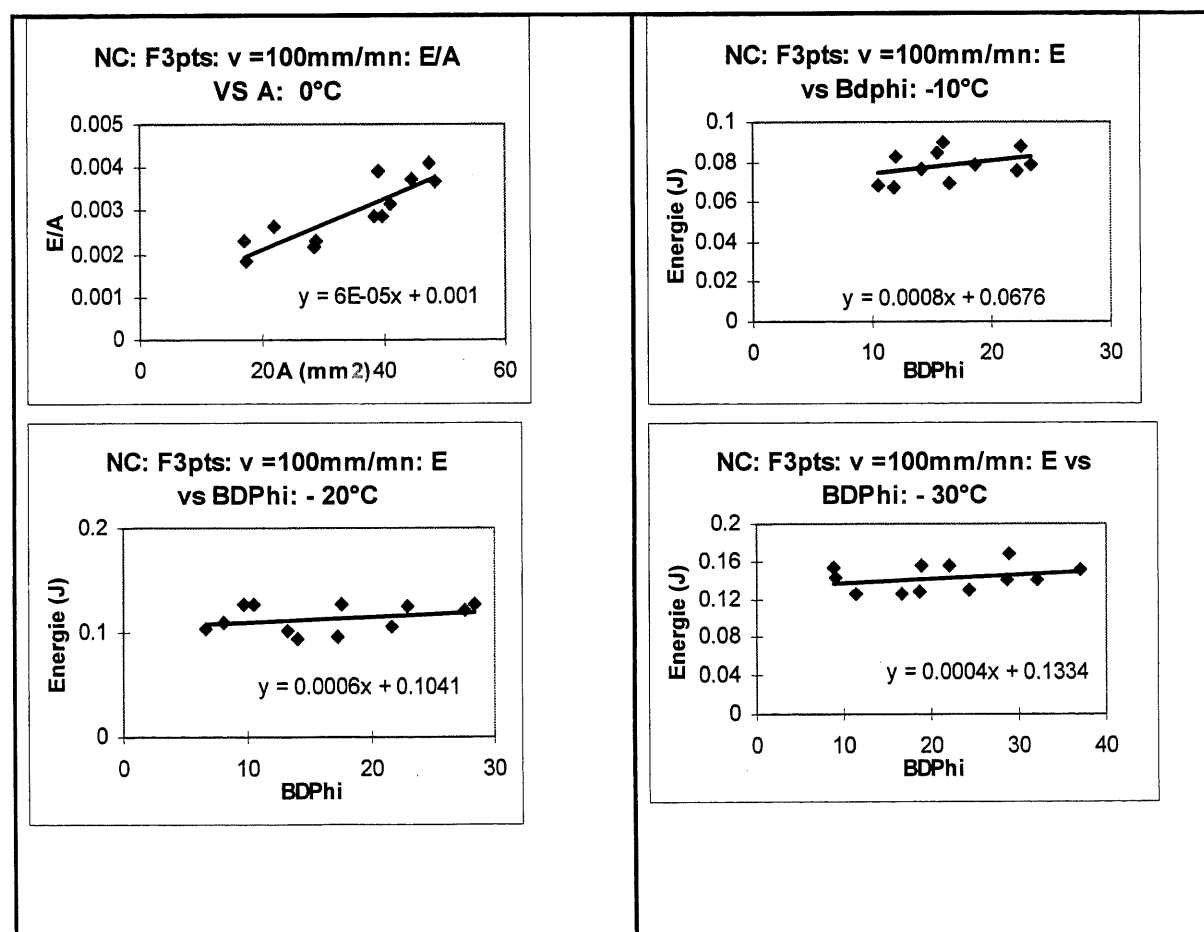
$V = 2.5 \text{ m/s}$

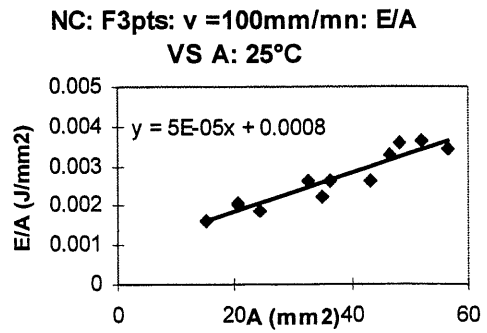
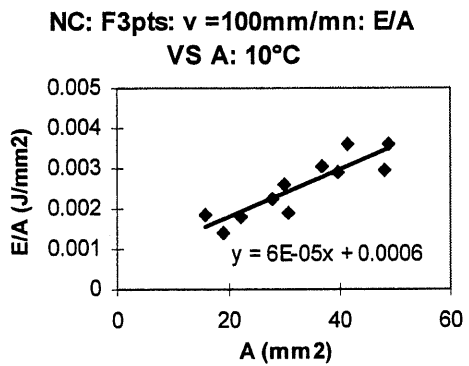
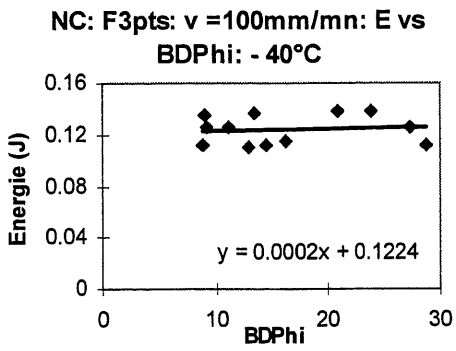




*Flexion trois points à différentes températures pour NC*

$V = 100\text{ mm/mn}$

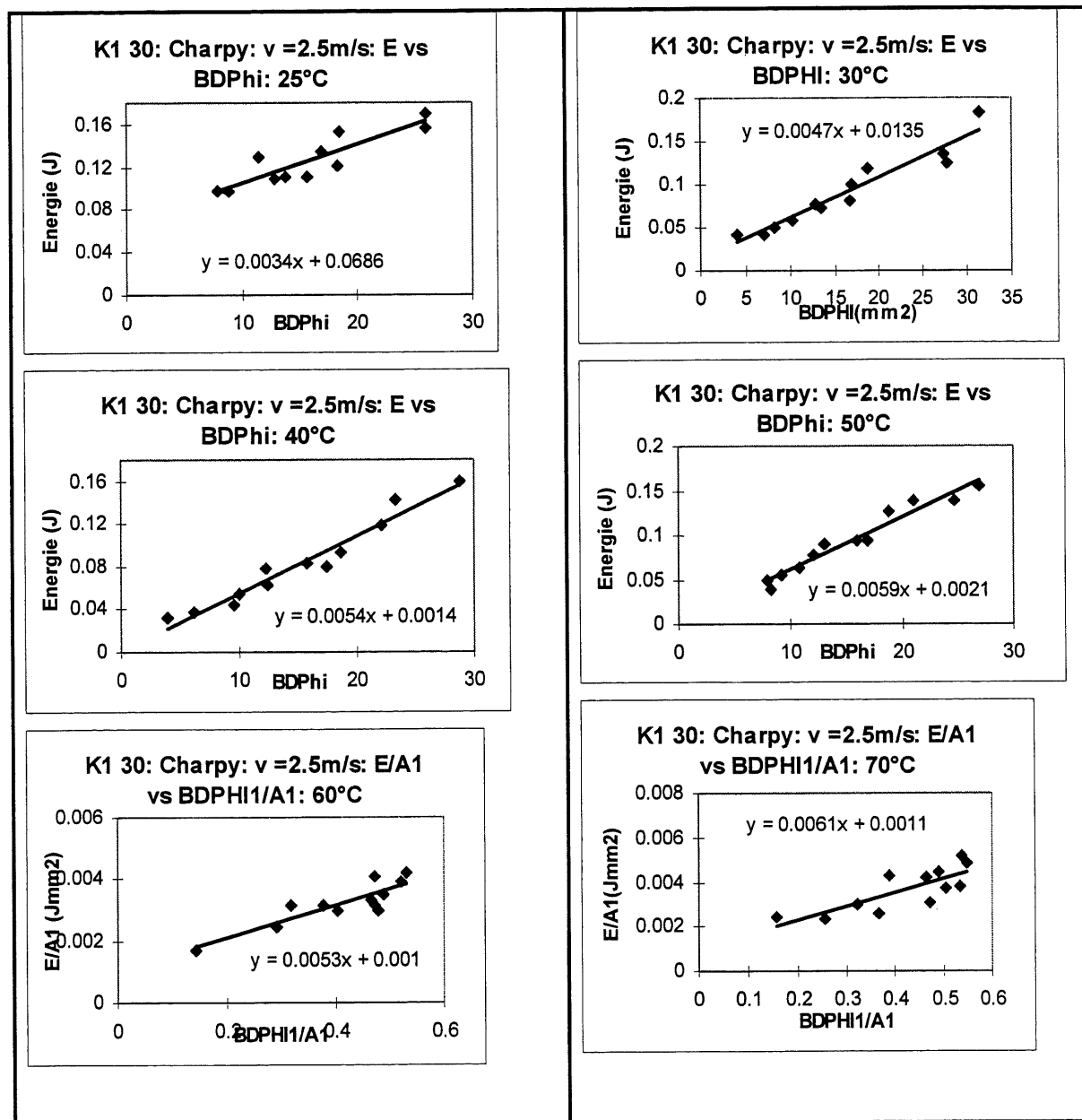


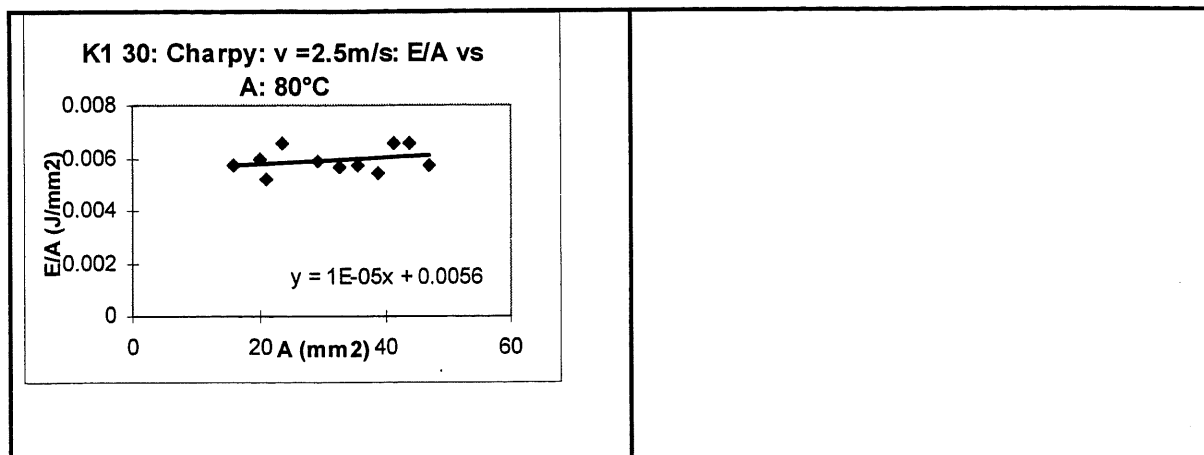




## Impact Charpy à différentes températures pour K1 30

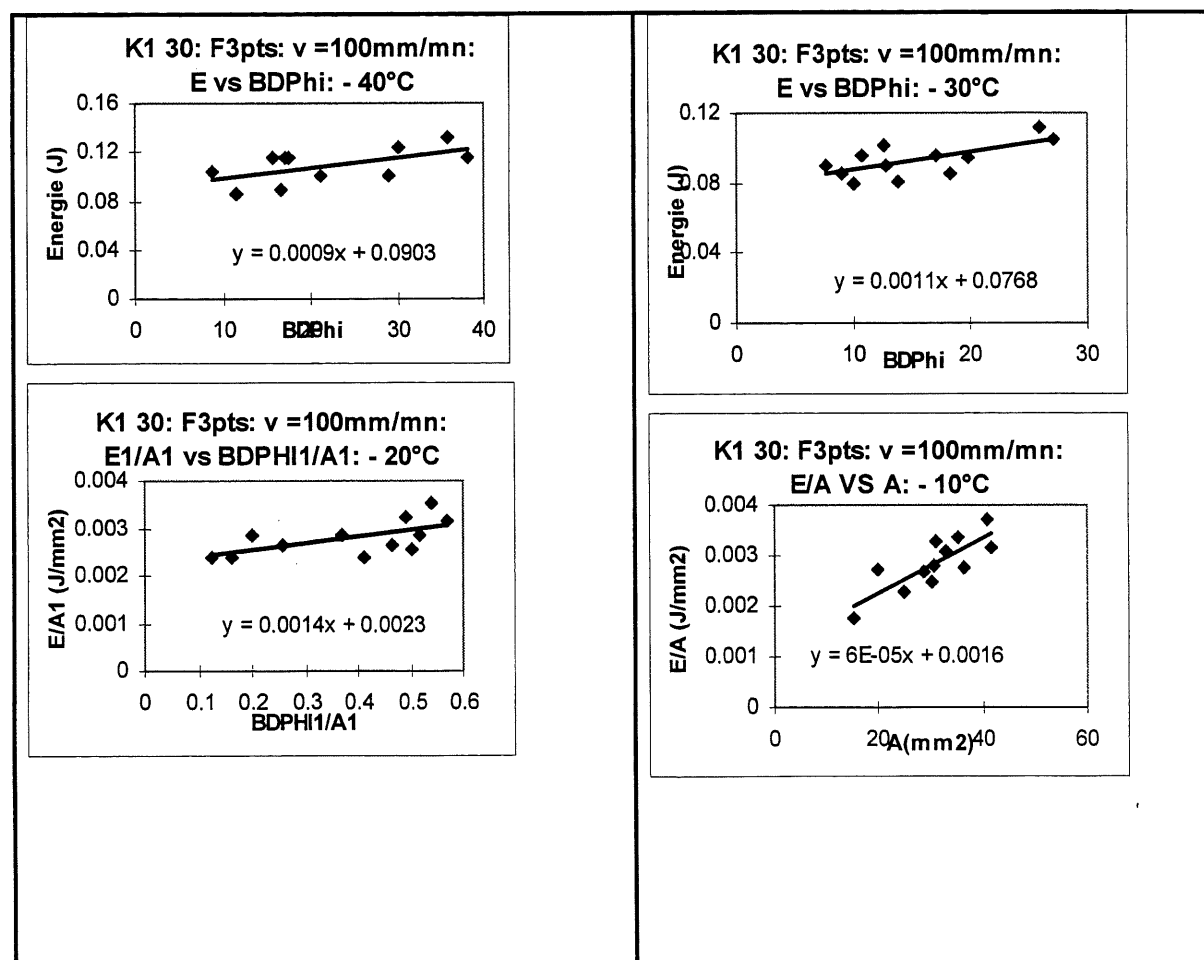
$V = 2.5 \text{ m/s}$



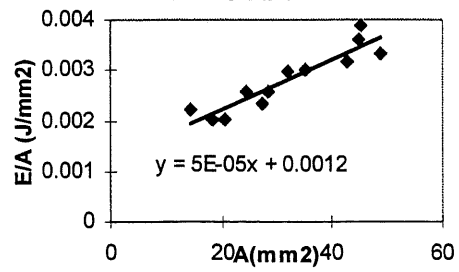


*Flexion trois points à différentes températures pour K1 30*

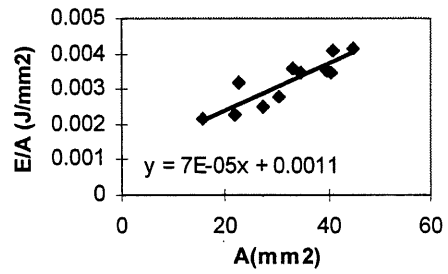
*V = 100 mm/ mn*



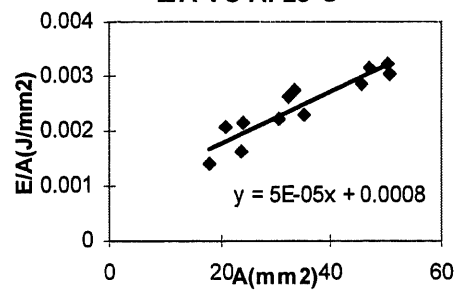
K1 30: F3pts: v =100mm/mn:  
E/A VS A: 0°C



K1 30: F3pts: v =100mm/mn:  
E/A VS A: 10°C

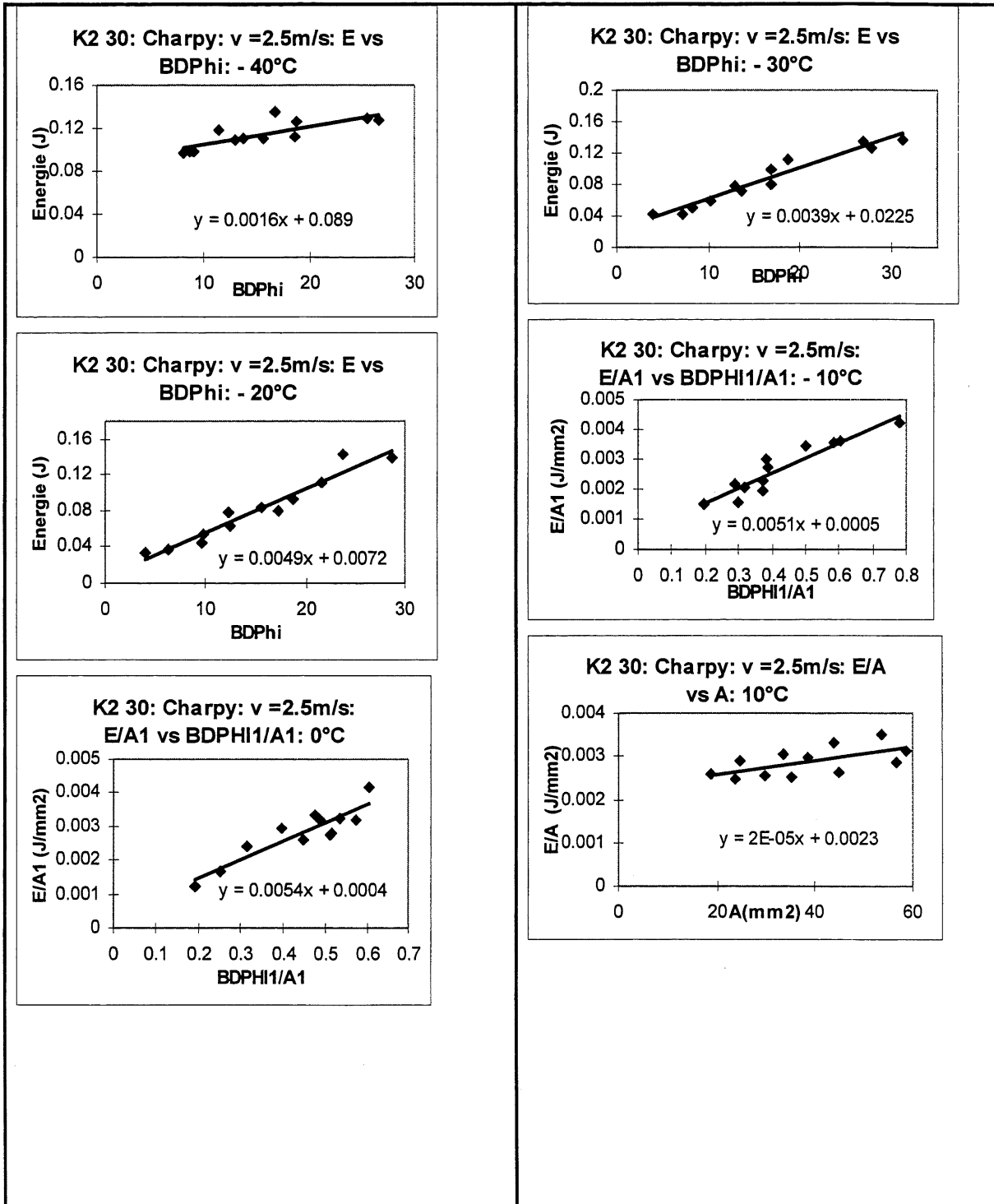


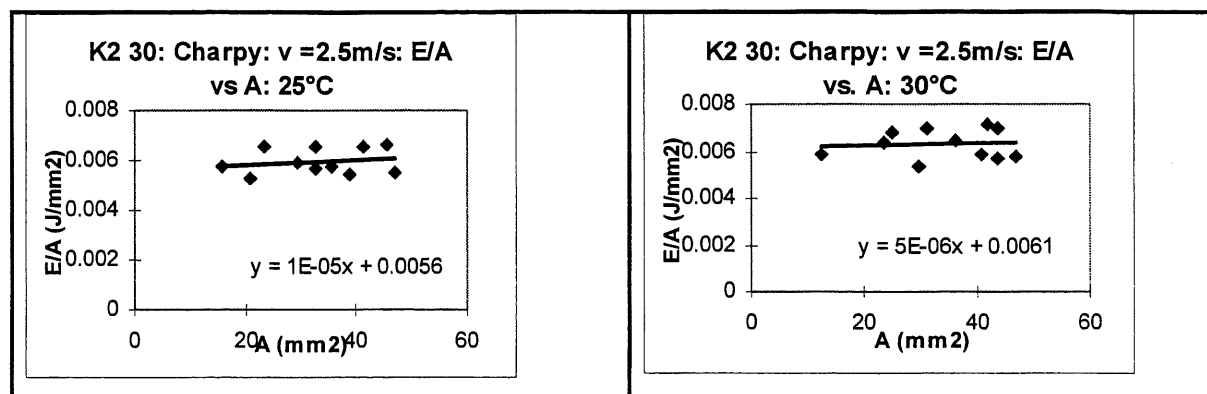
K1 30: F3pts: v =100mm/mn:  
E/A VS A: 25°C



# Impact Charpy à différentes températures pour K2 30

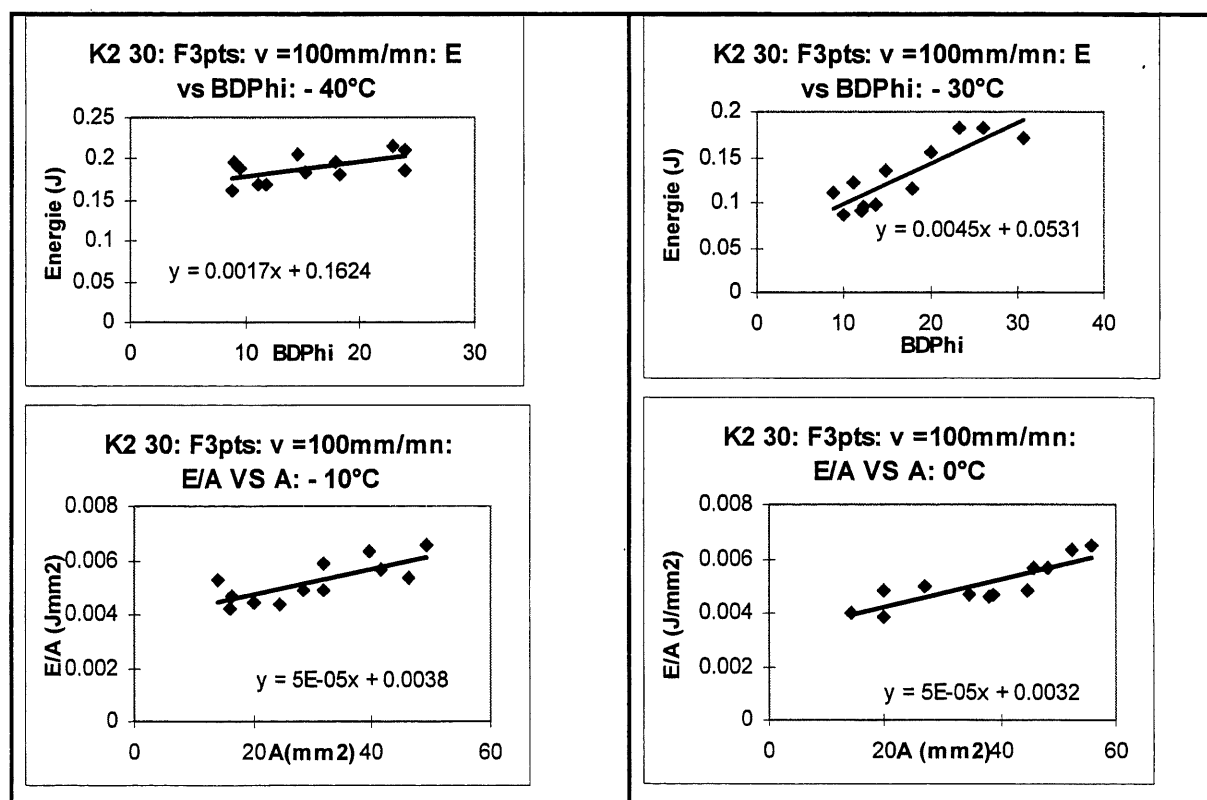
$V = 2.5 \text{ m/s}$

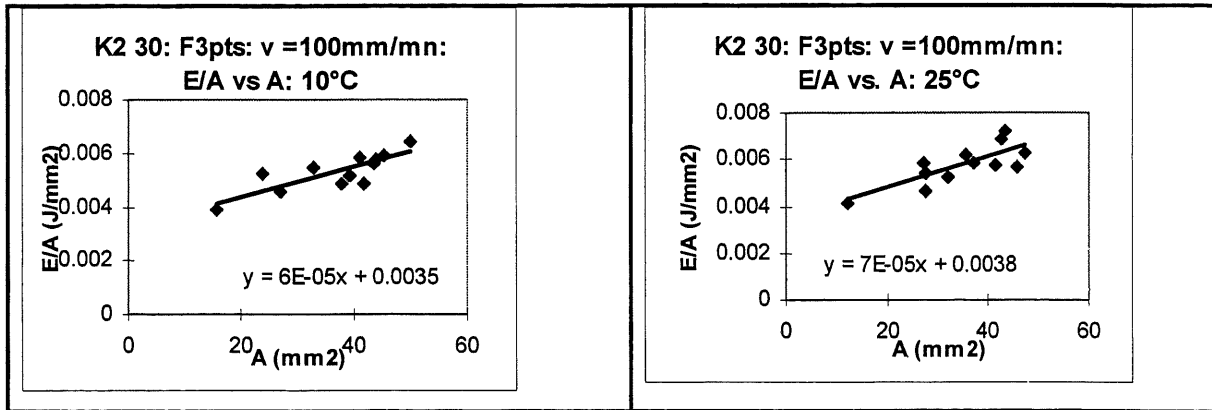




*Flexion trois points à différentes températures pour K2 30*

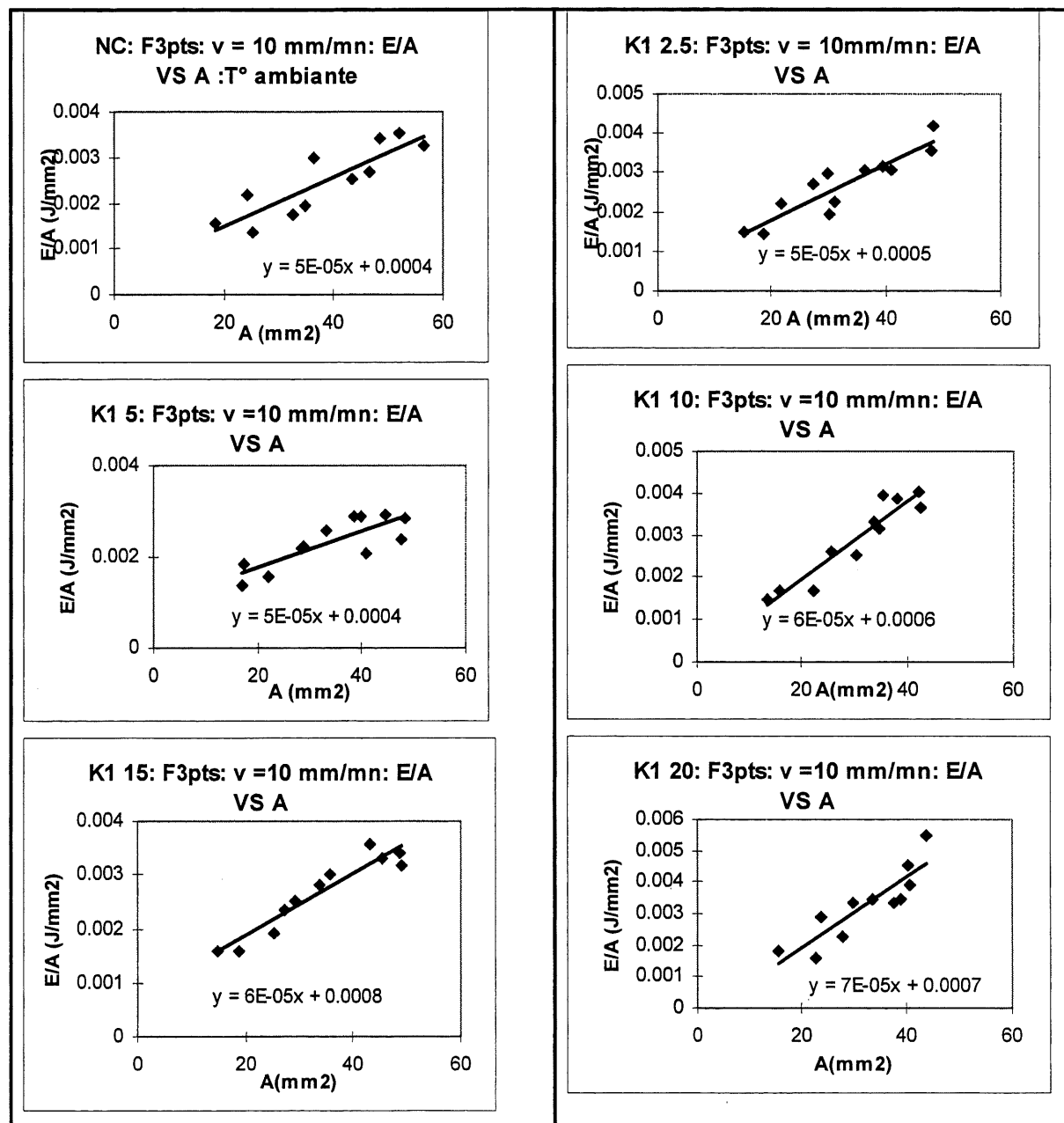
*$V = 100\text{ mm/mn}$*



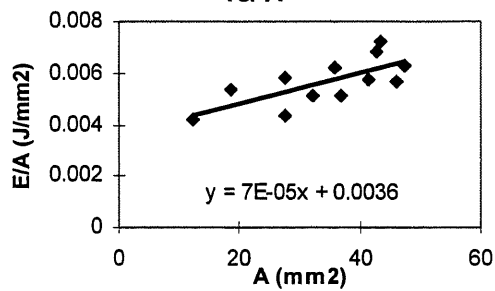


## *Flexion trois points à température ambiante*

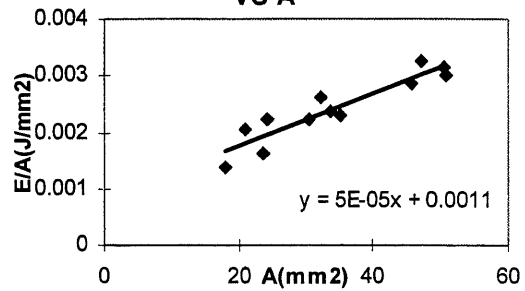
*$V = 10 \text{ mm/mn}$*



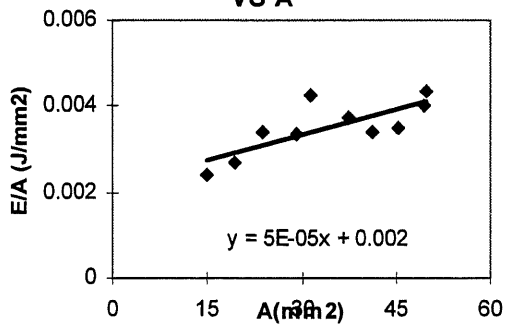
**K2 30: F3pts: v =10 mm/mn: E/A  
vs. A**



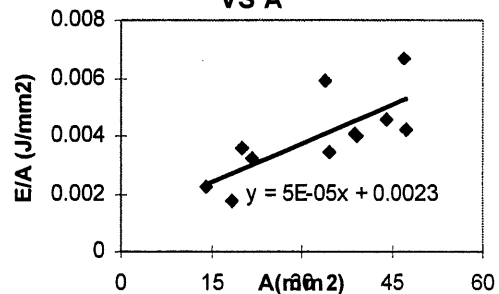
**K1 30: F3pts: v = 10 mm/mn: E/A  
VS A**



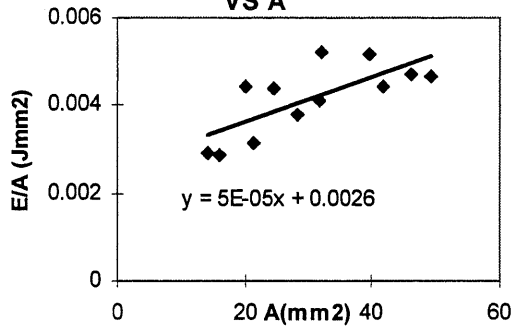
**K2 2.5: F3pts: v =10 mm/mn: E/A  
VS A**



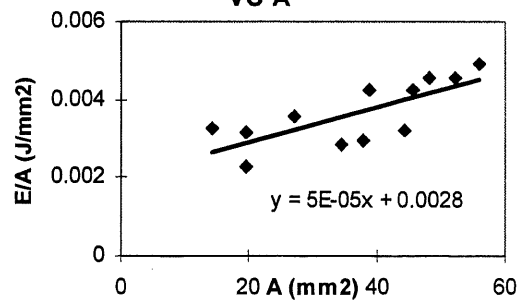
**K2 5: F3pts: v =10 mm/mn: E/A  
VS A**



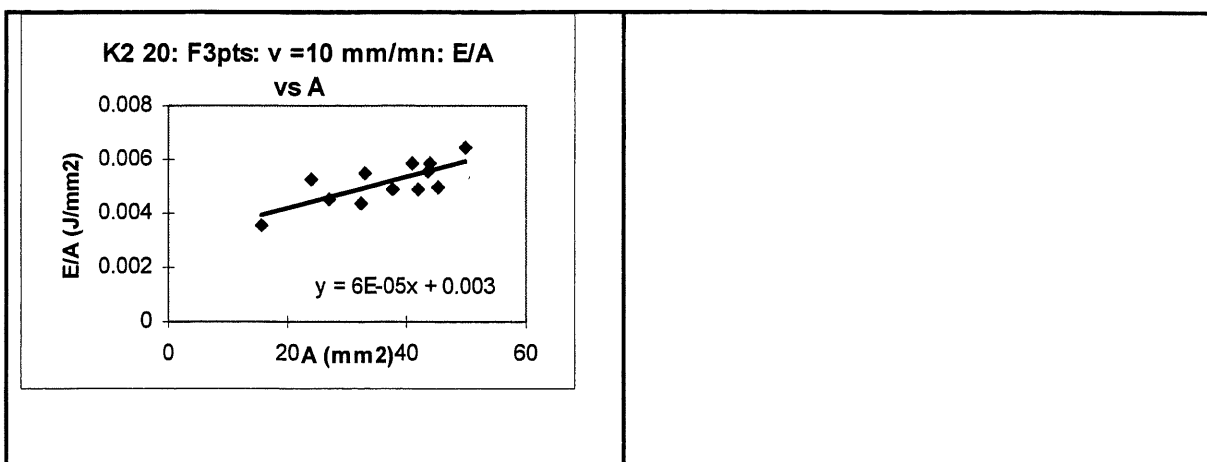
**K2 10: F3pts: v =10 mm/mn: E/A  
VS A**



**K2 15: F3pts: v =10 mm/mn: E/A  
VS A**

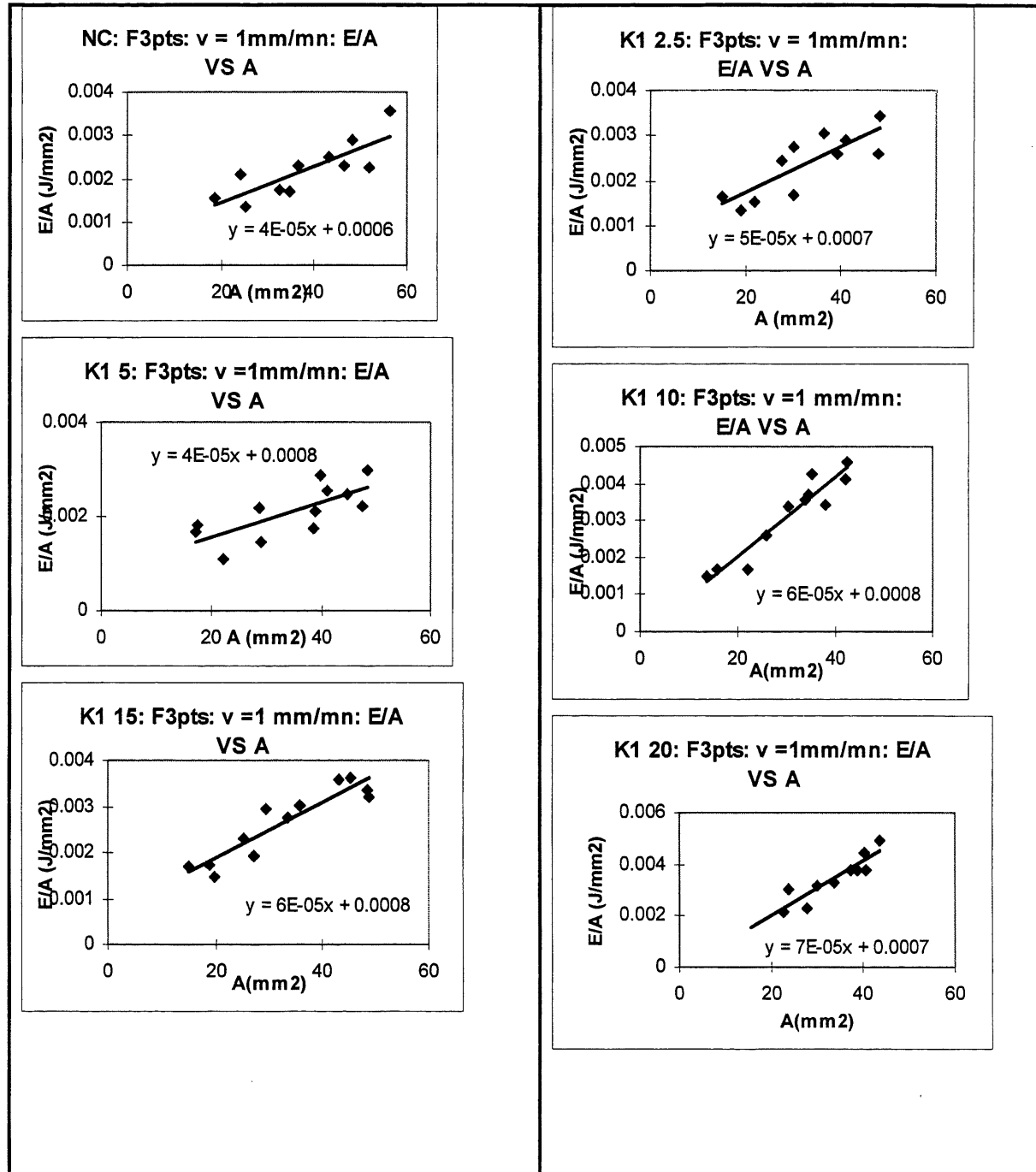


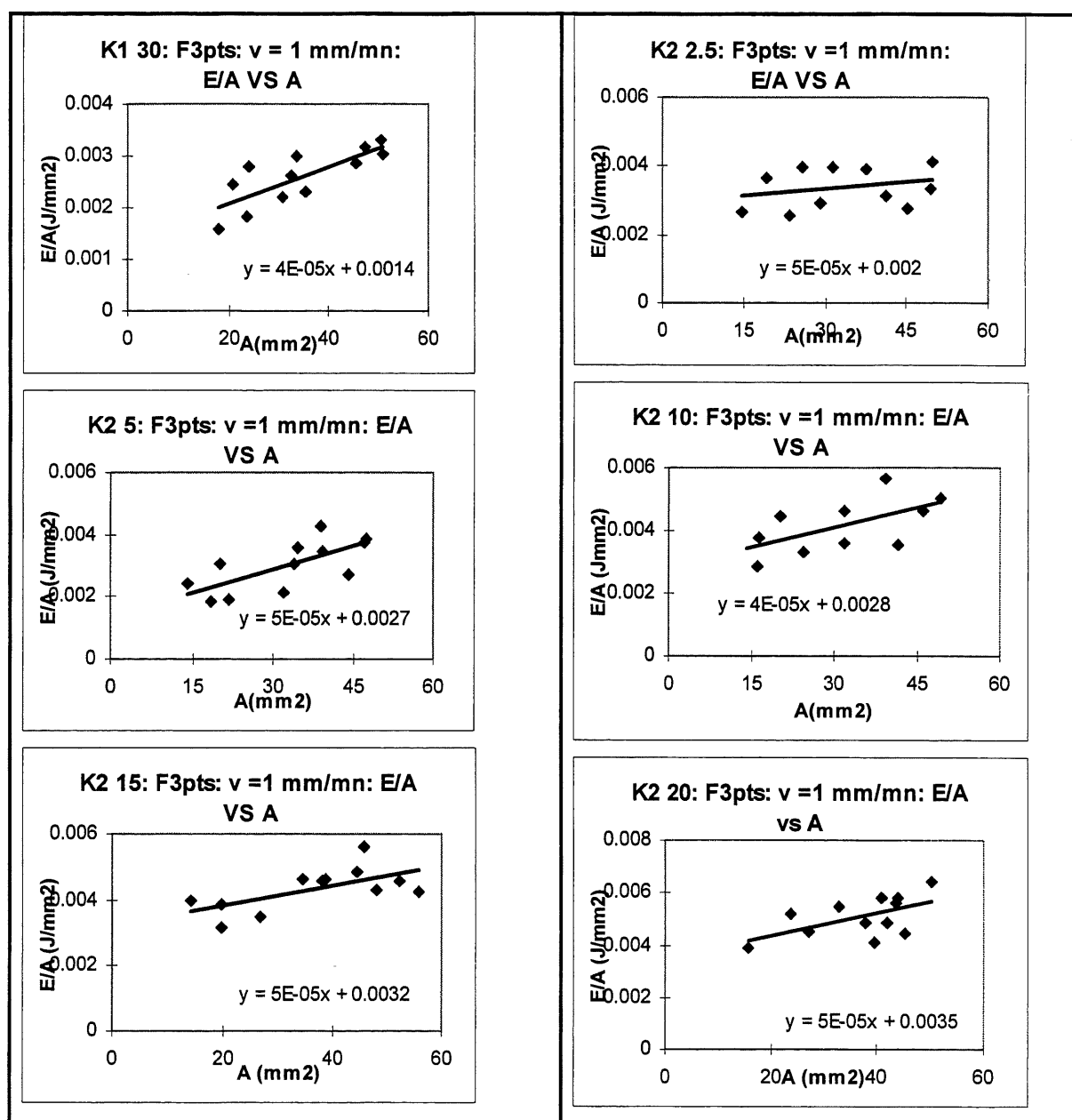


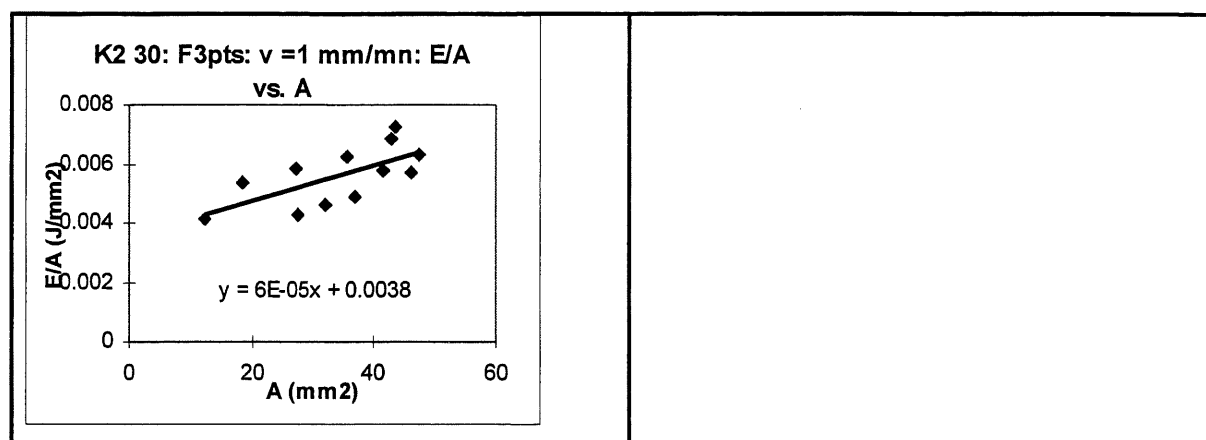


# Flexion trois points à température ambiante

$V = 1 \text{ mm/mn}$

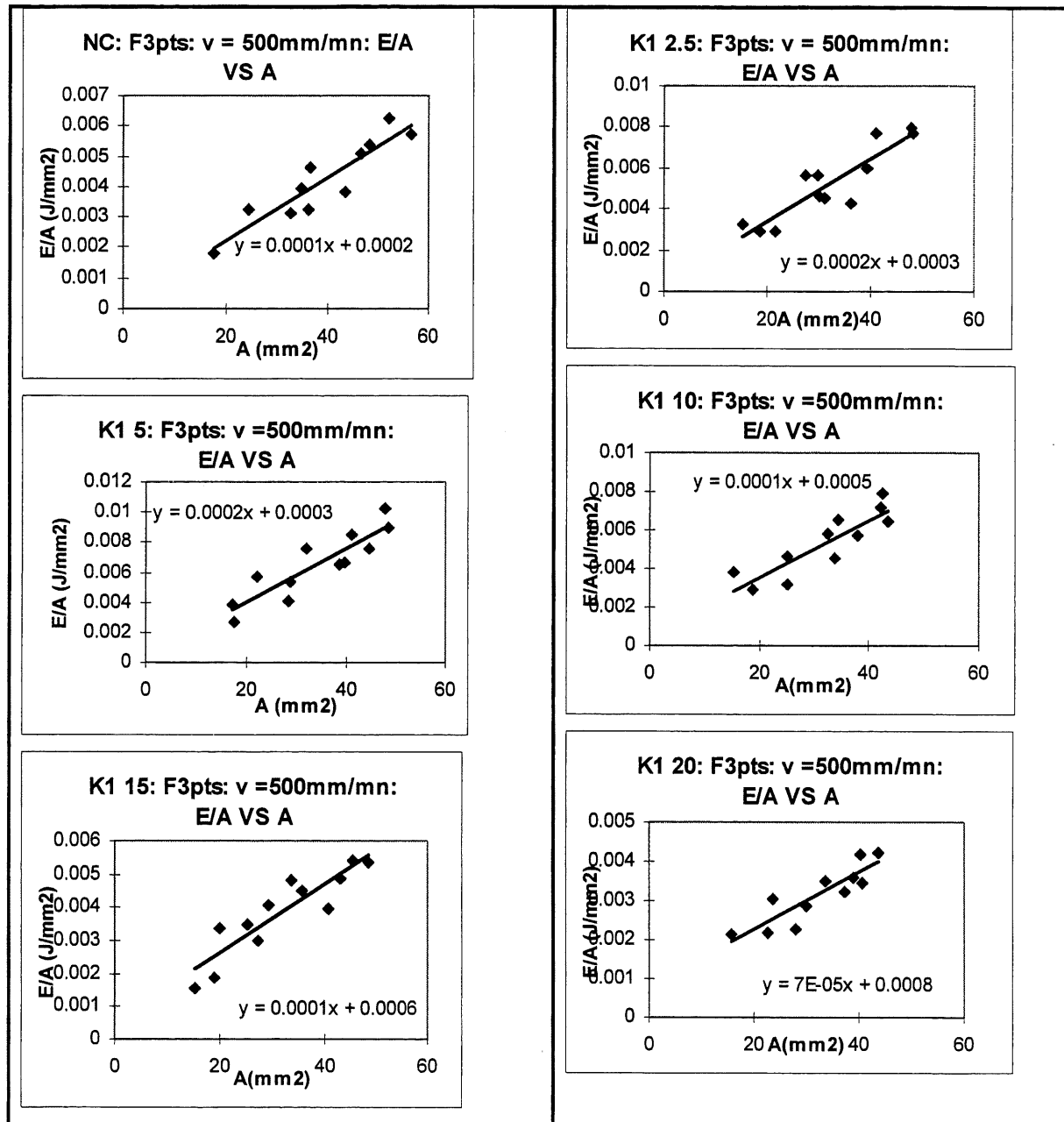




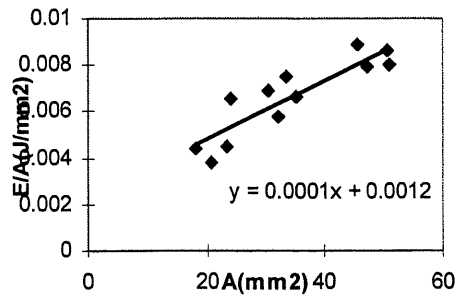


# Flexion trois points à température ambiante

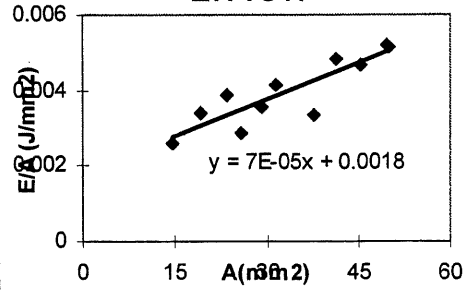
$V = 500 \text{ mm/mn}$



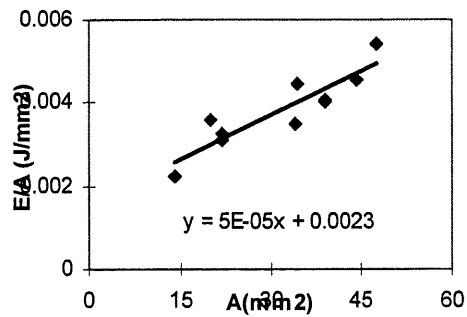
**K1 30: F3pts: v = 500mm/mn:  
E/A VS A**



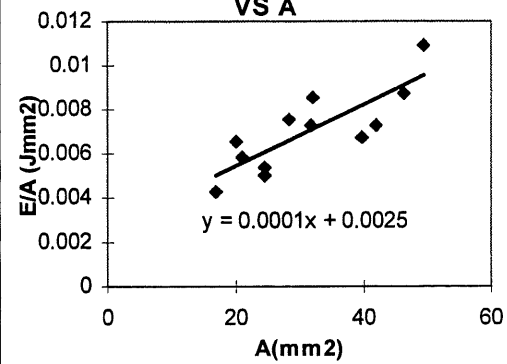
**K2 2.5: F3pts: v = 500mm/mn:  
E/A VS A**



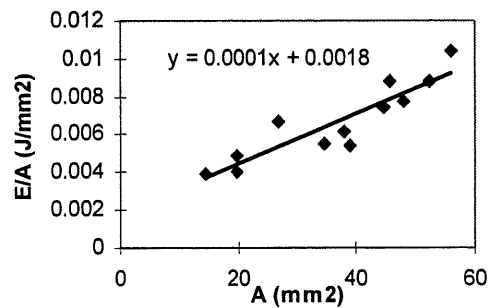
**K2 5: F3pts: v = 500mm/mn:  
E/A VS A**



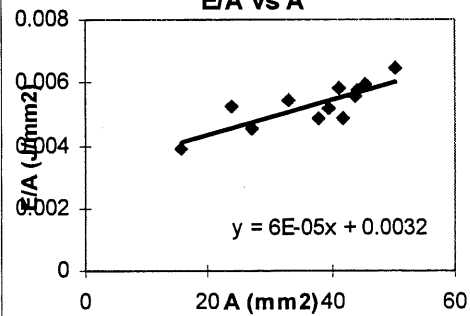
**K2 10: F3pts: v = 500mm/mn: E/A  
VS A**

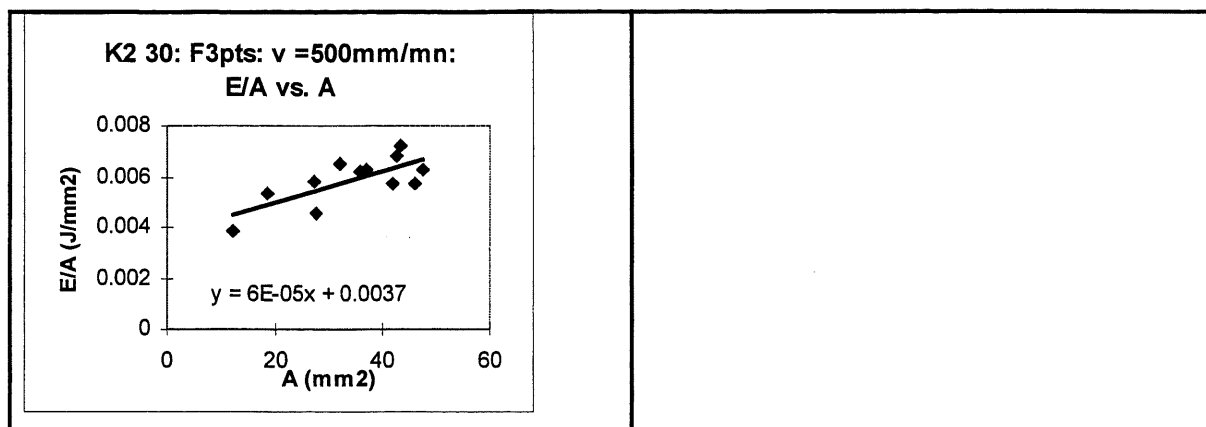


**K2 15: F3pts: v = 500mm/mn:  
E/A VS A**



**K2 20: F3pts: v = 500mm/mn:  
E/A vs A**

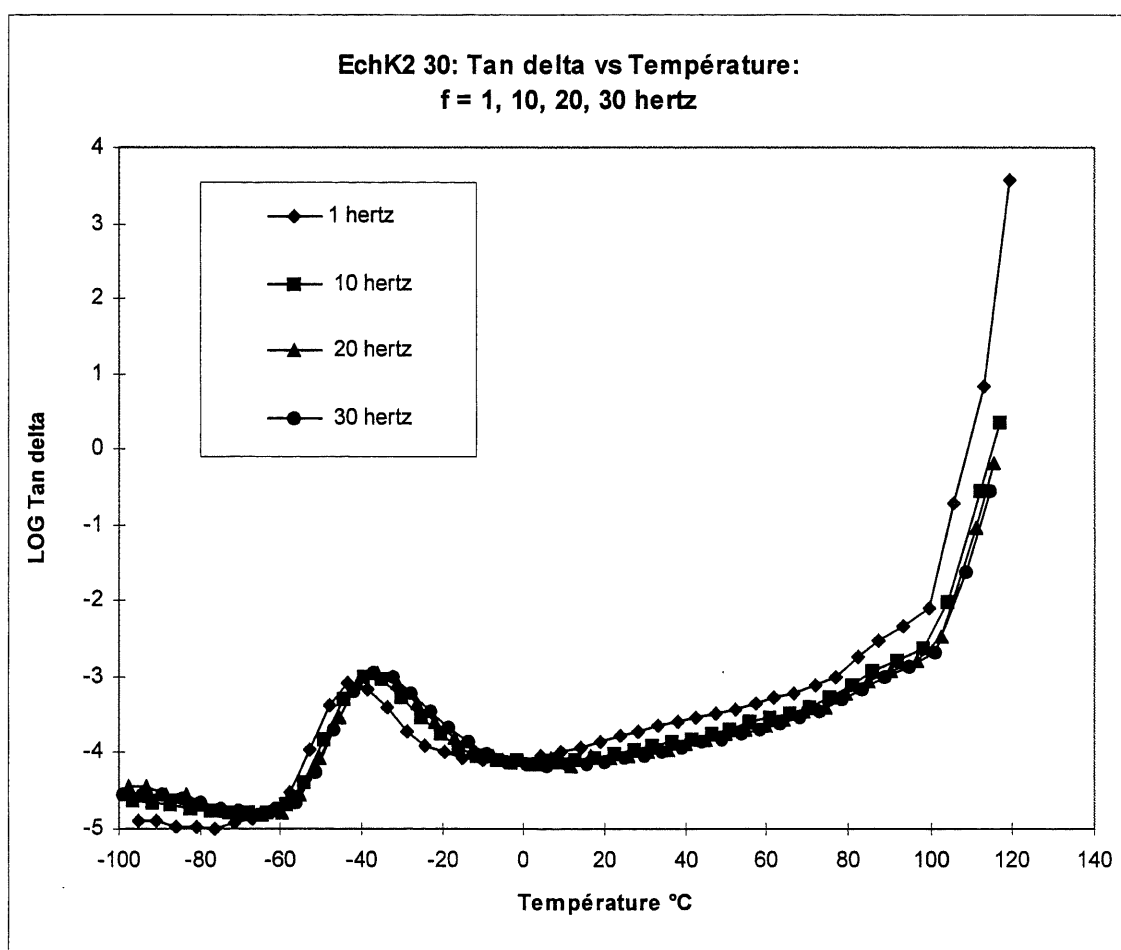




## ANNEXE D

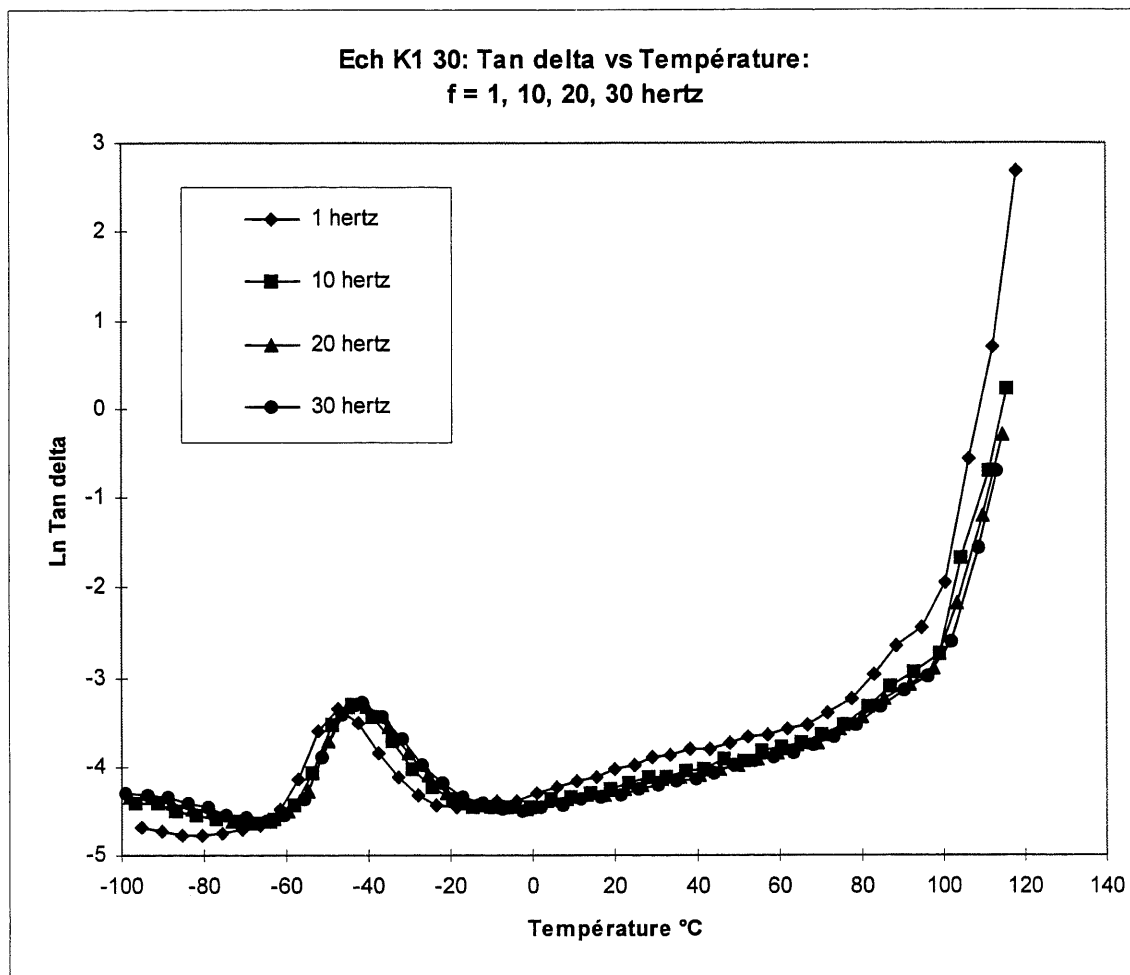
### Courbes de DMTA des échantillons K2 30, K1 30, et NC

#### *Résultats des propriétés viscoélastiques de K2 30 aux fréquences 1, 10, 20, 30 hertz*

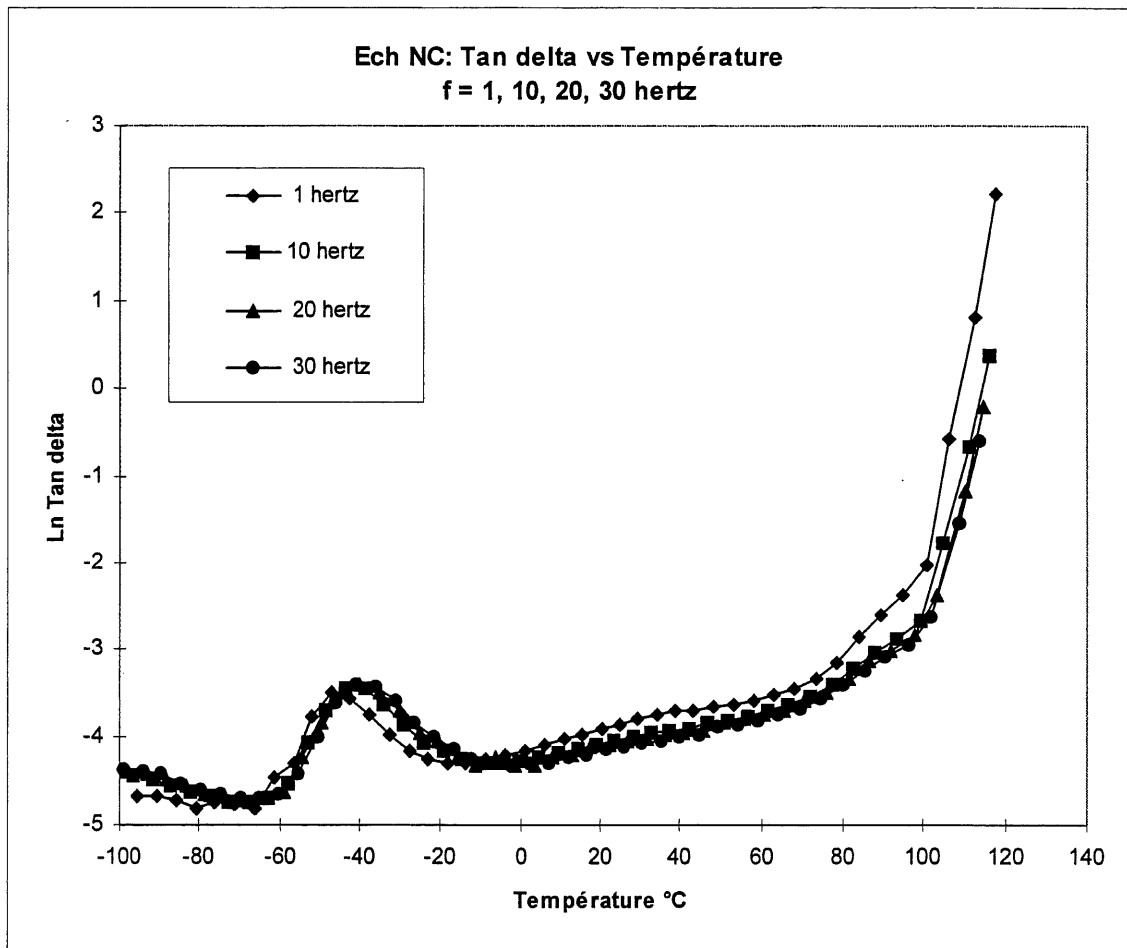




*Résultats des propriétés viscoélastiques de K1 30 aux fréquences  
1, 10, 20, 30 hertz*



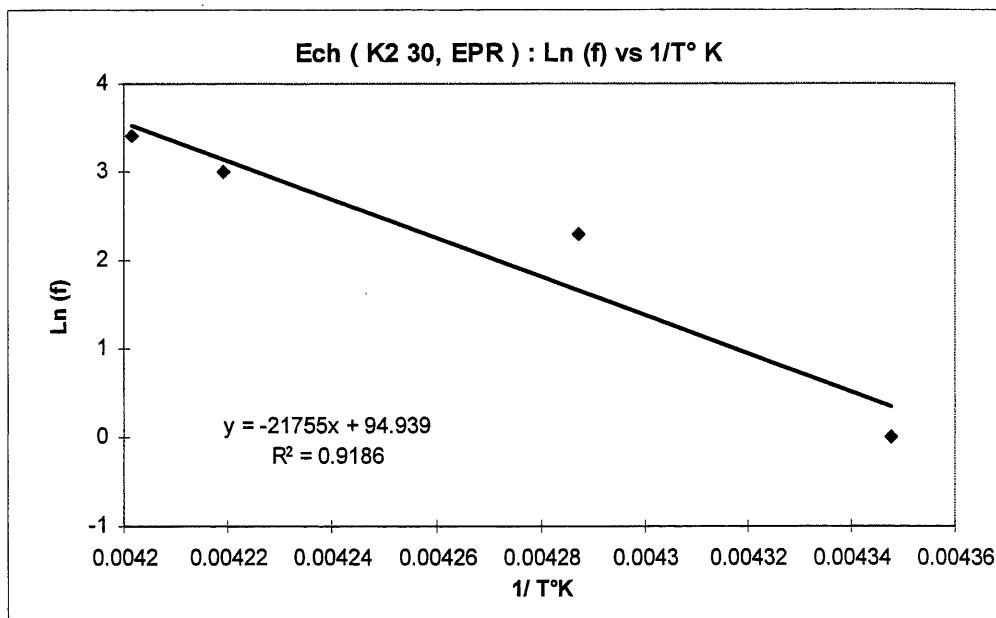
***Résultats des propriétés viscoélastiques de NC aux fréquences  
1, 10, 20, 30 hertz***



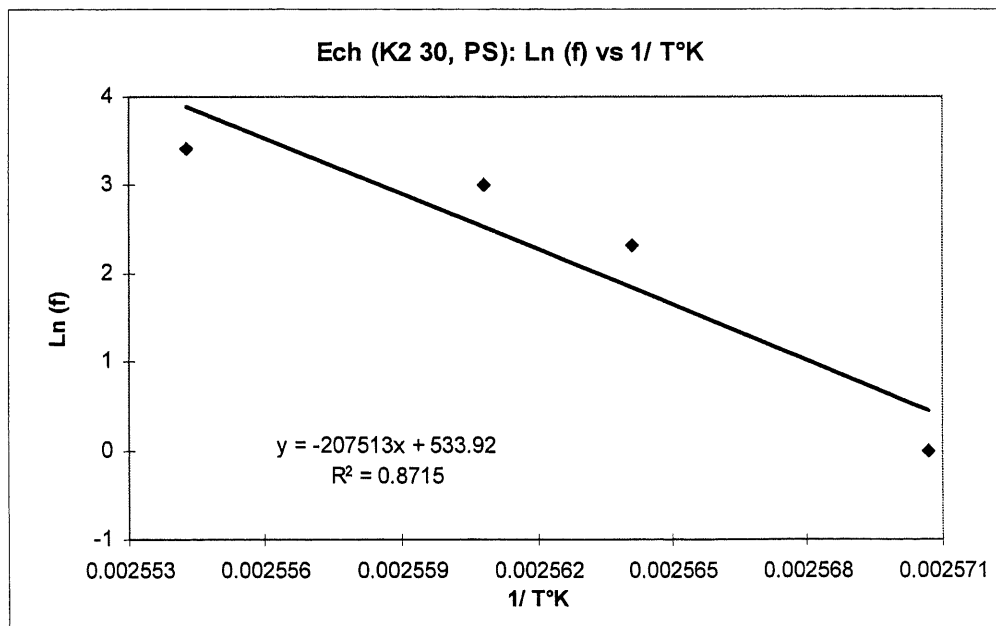
***Droite d'Arrhénius représentée par  $\text{Log}(f)$  en fonction de  $1/T$  pour les deux phases en présence dans l'échantillon K2 30***

***a) EPR dans K2 30. b) PS dans K2 30.***

a)



b)

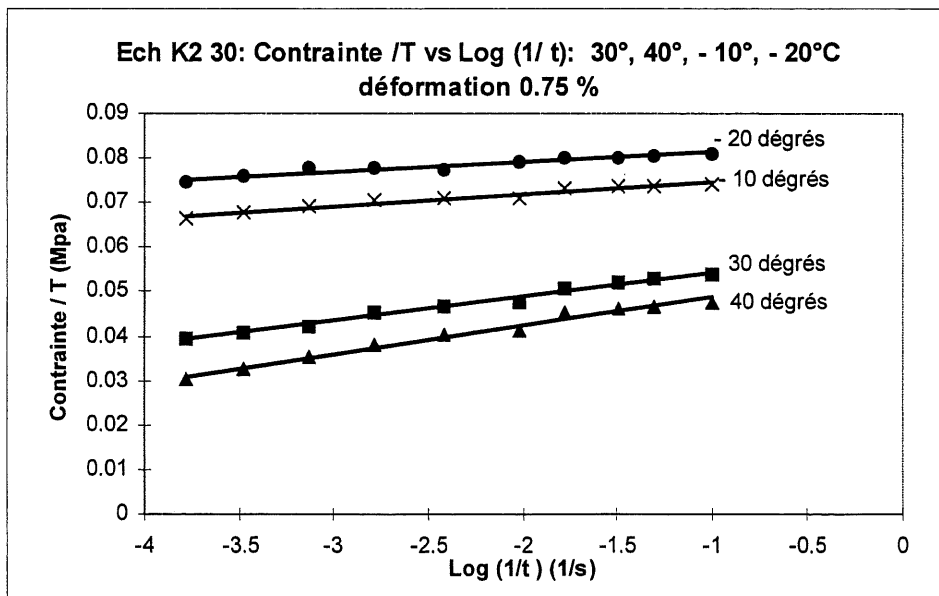
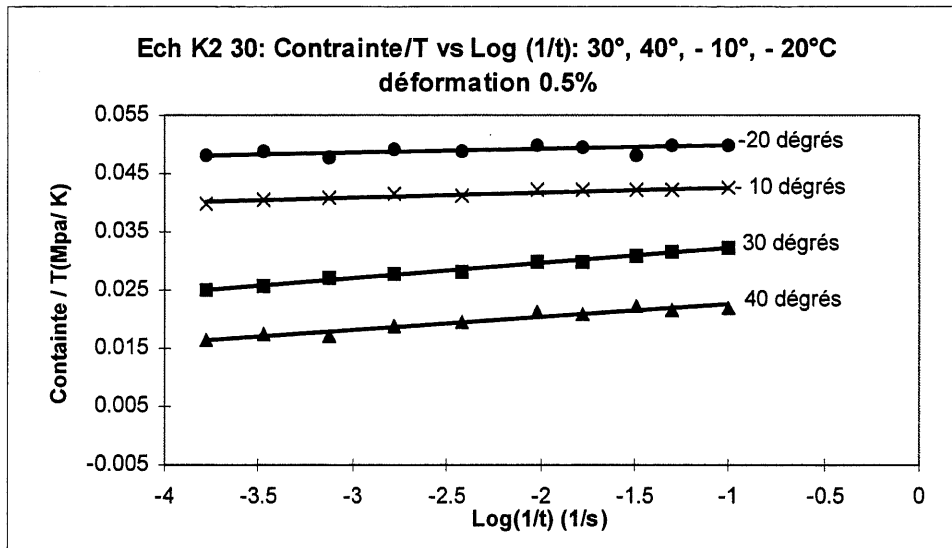


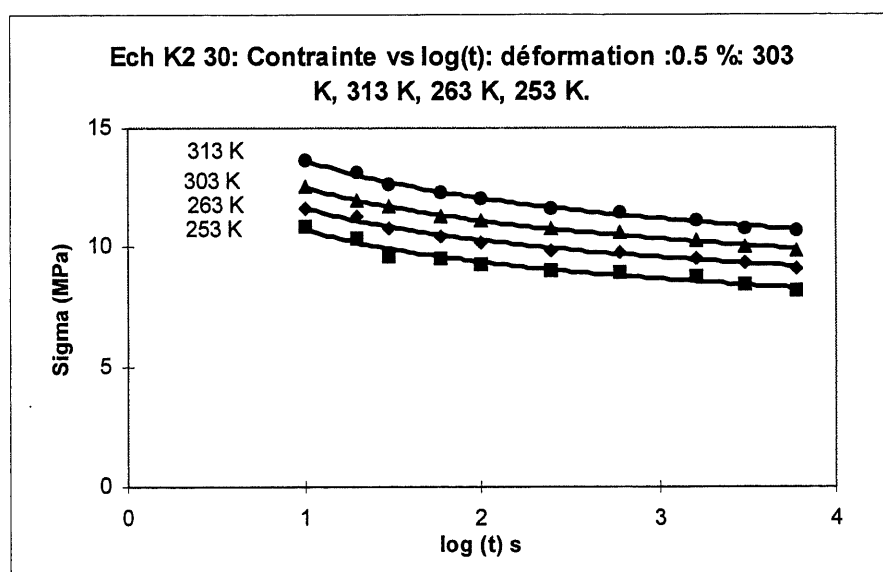
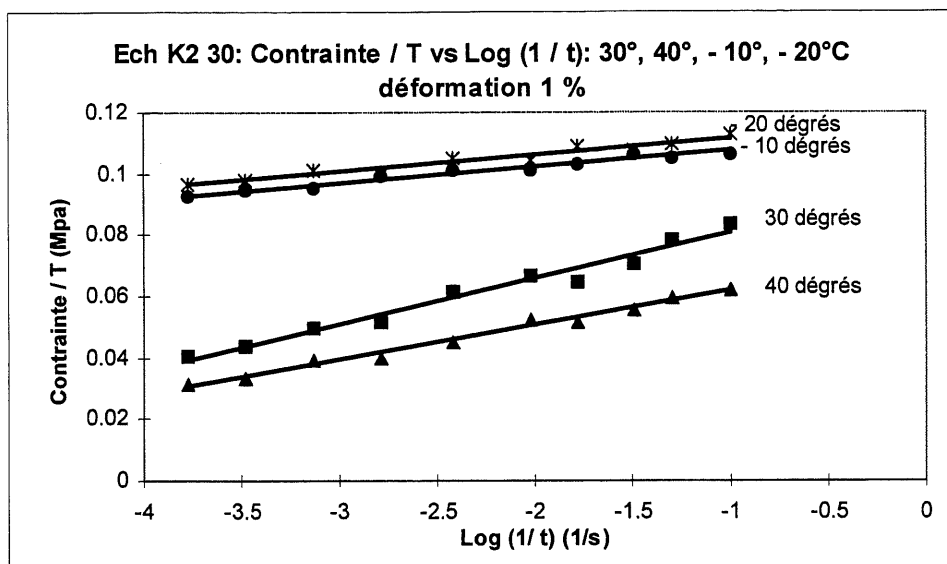
## ANNEXE E

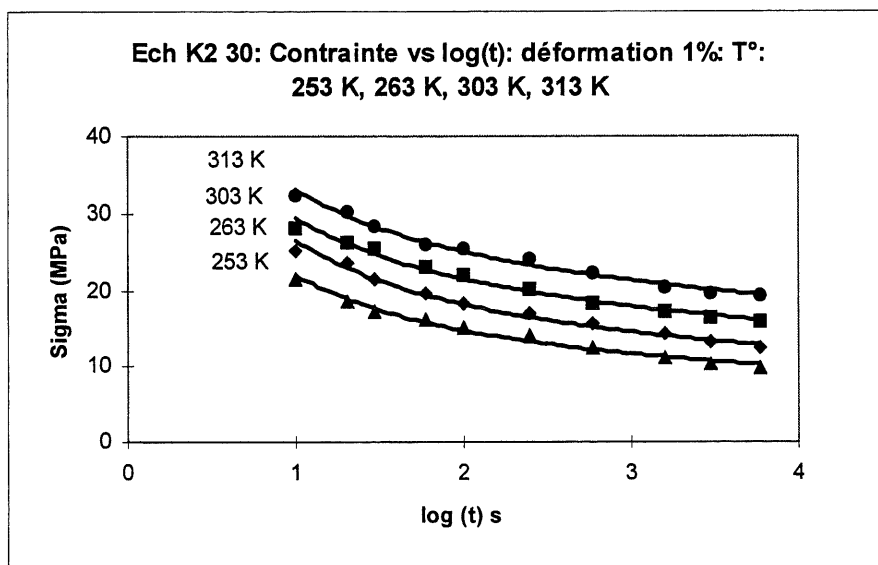
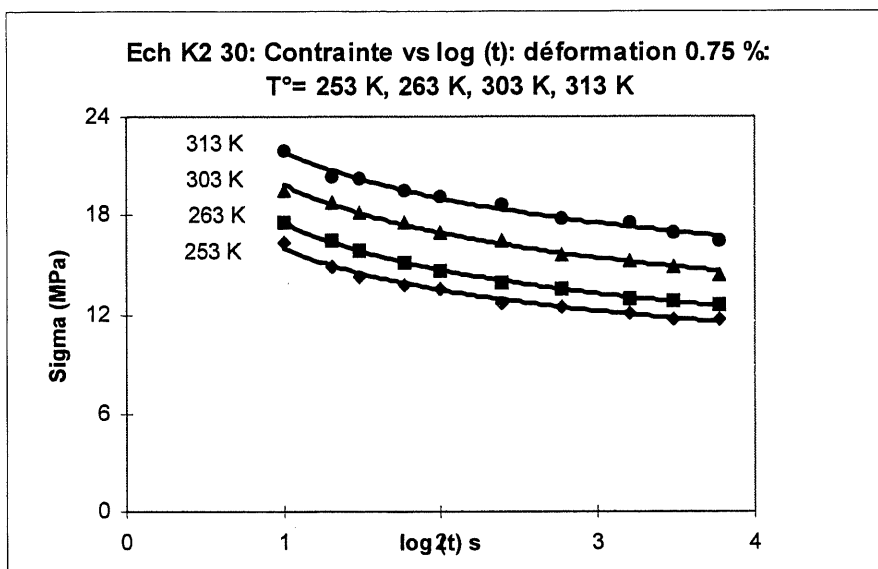
### Courbes des tests de relaxation

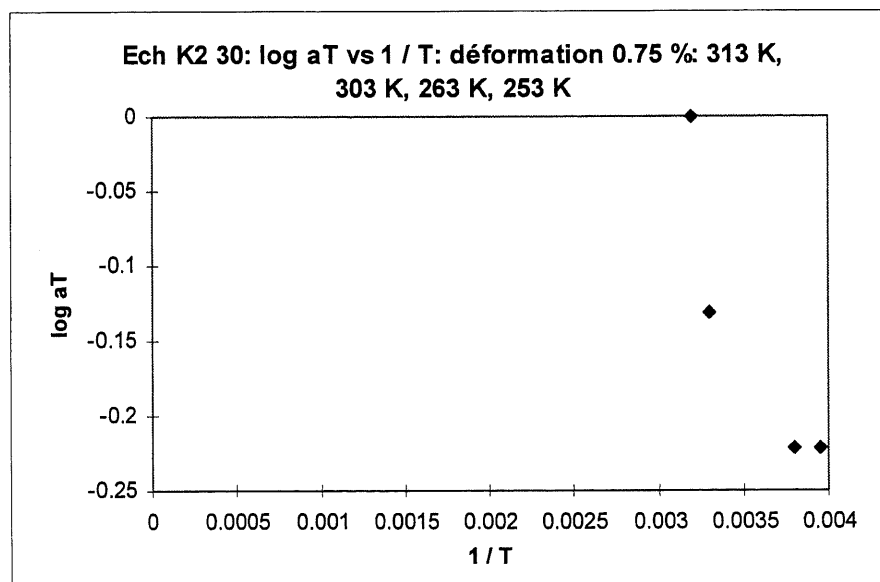
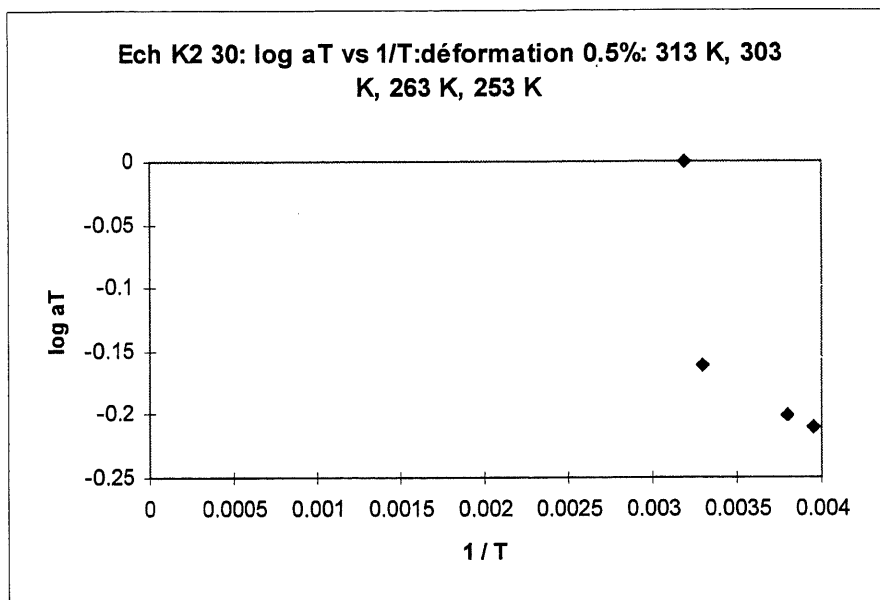
*Echantillon K2 30:  $\sigma/T = f(\log t)$ ,  $\sigma = f(\log t)$ ,  $\log aT = f(1/T)$ ,*

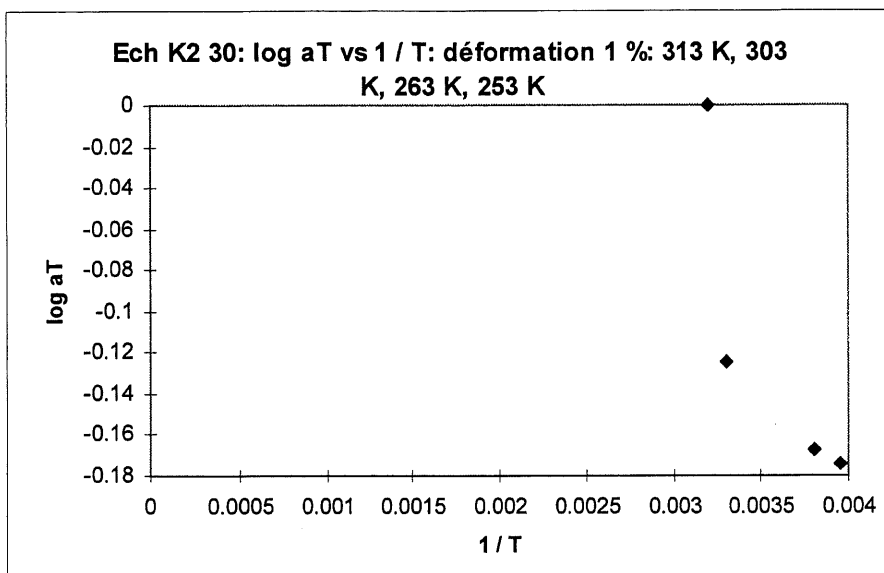
$$\Delta H = f(\varepsilon_i), V^* = f(\varepsilon_i), (\Delta H - \sigma V^*) = f(\varepsilon_i)$$







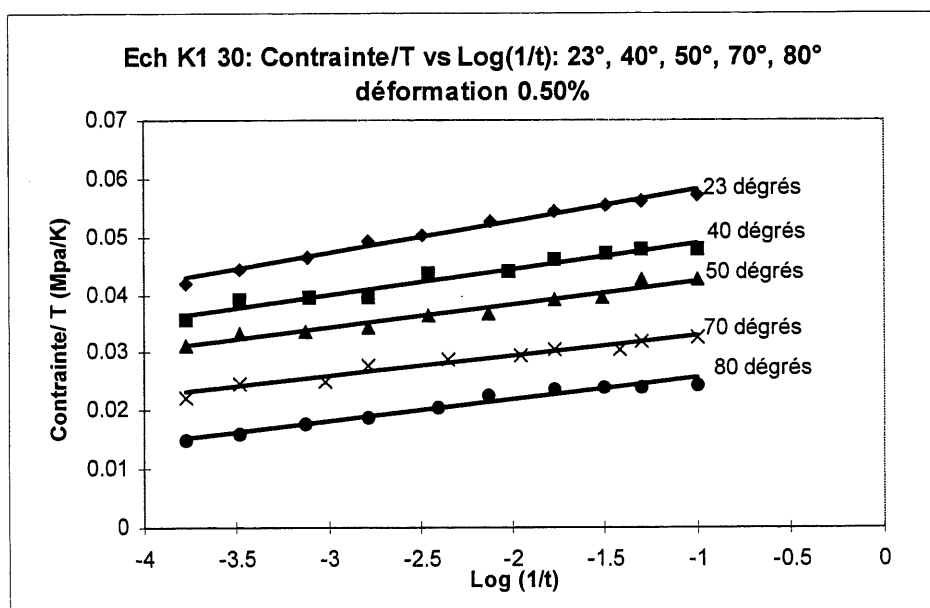
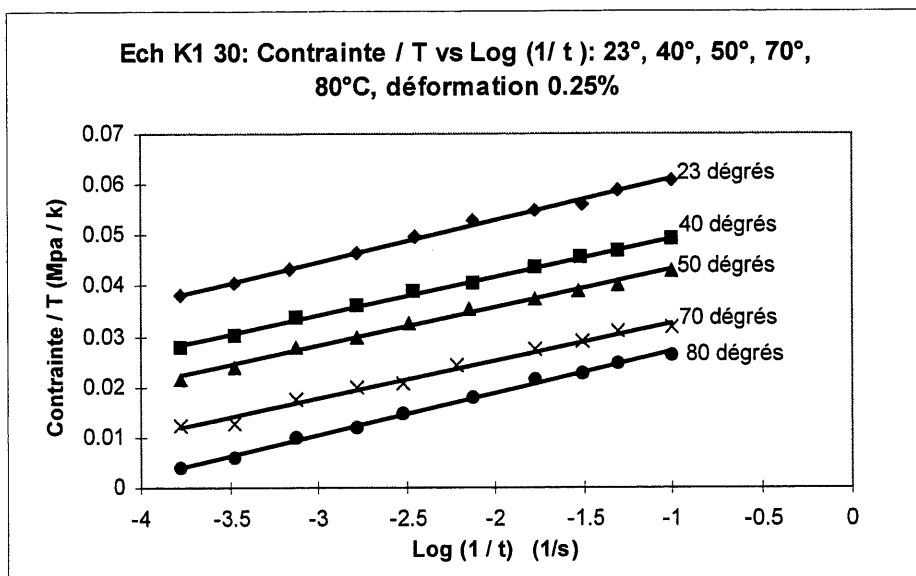


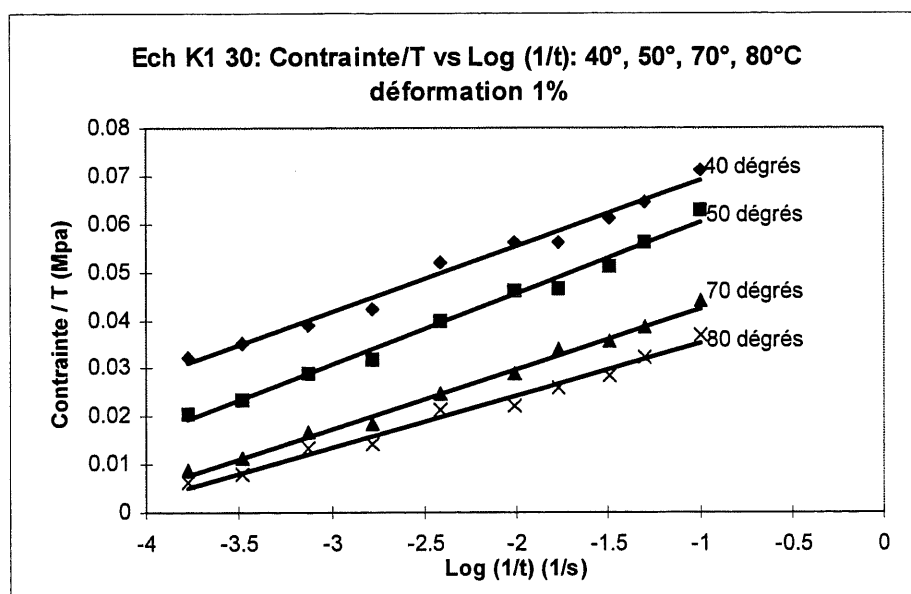
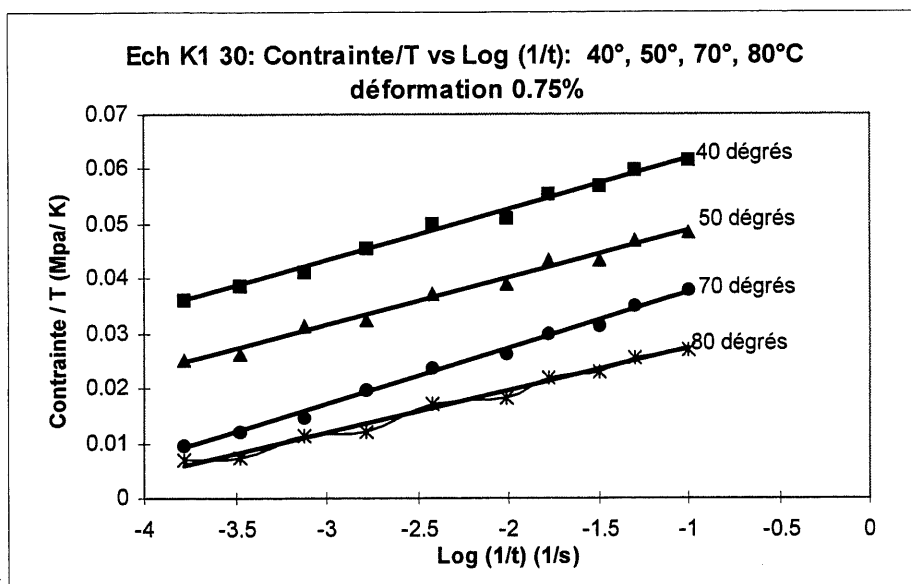


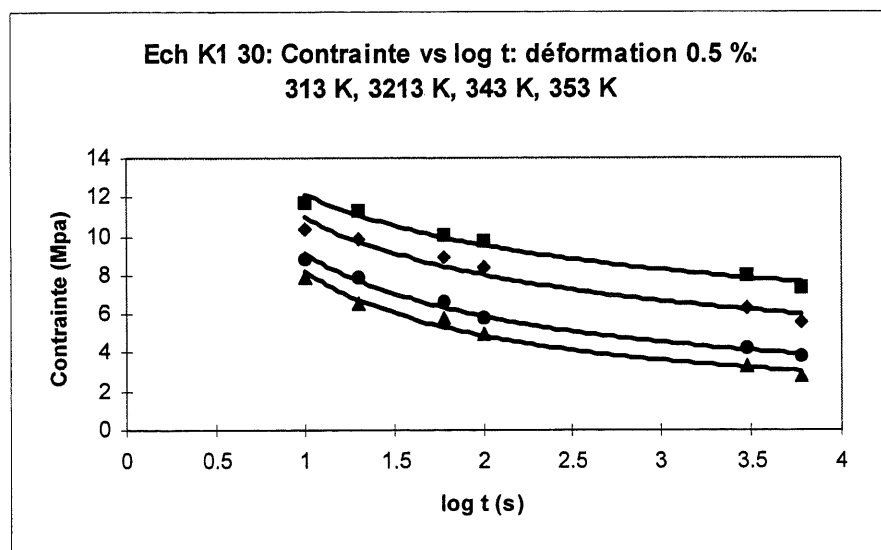
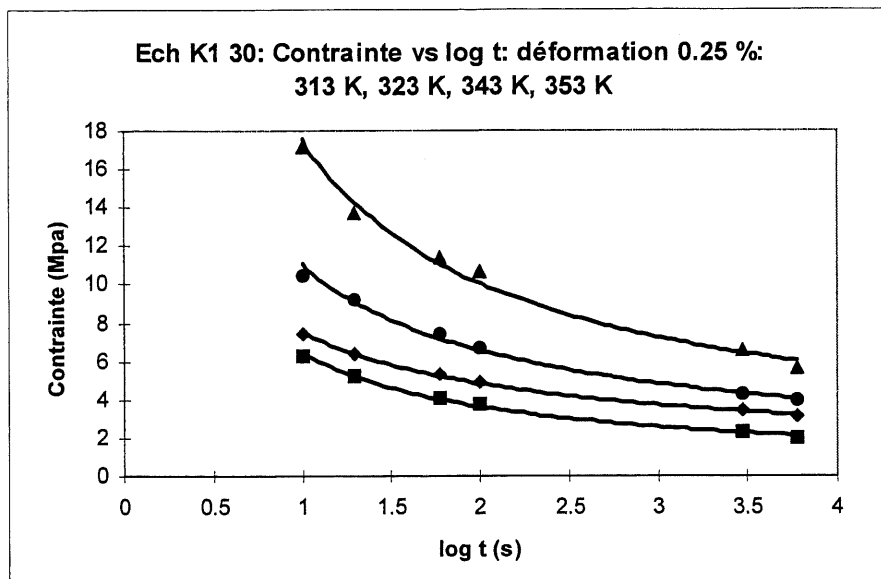


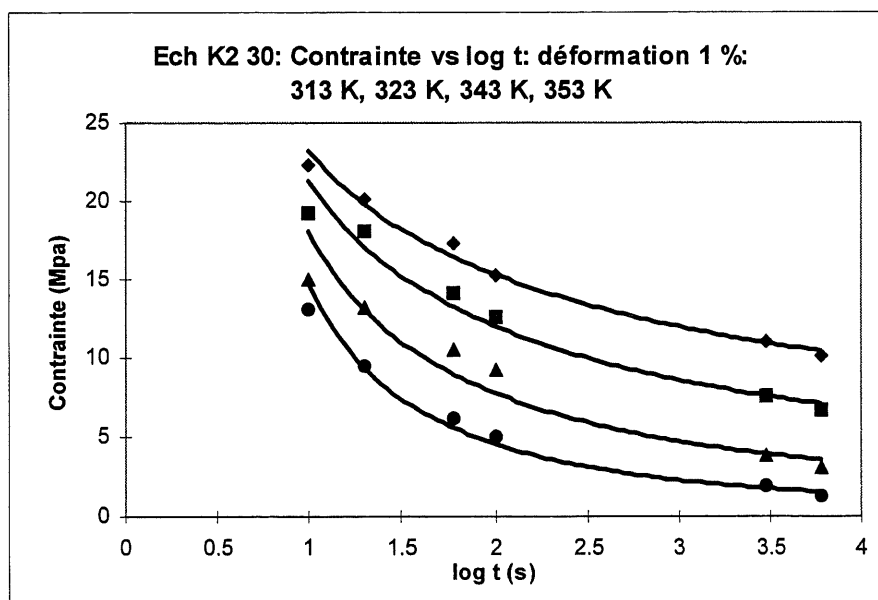
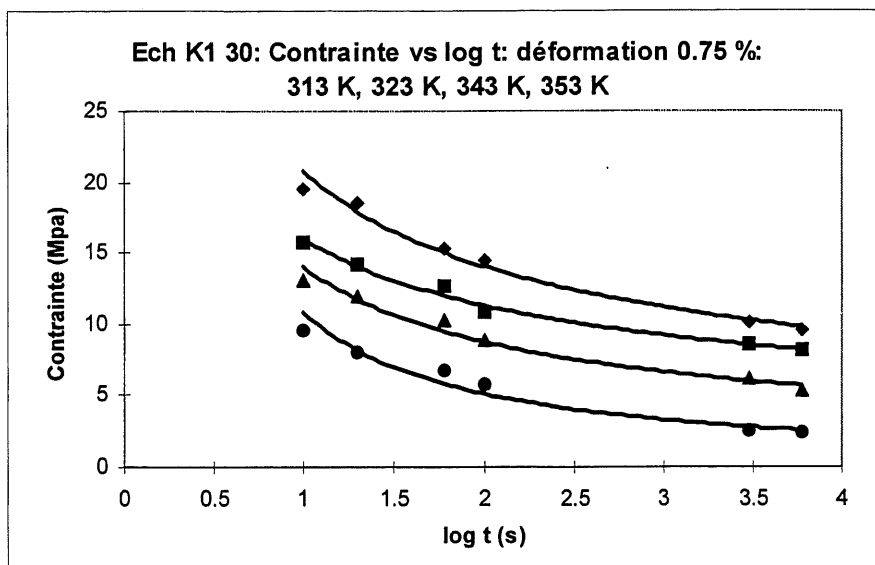
*Echantillon K1 30:  $\sigma / T = f(\log t)$ ,  $\sigma = f(\log t)$ ,  $\log aT = f(1/T)$ ,*

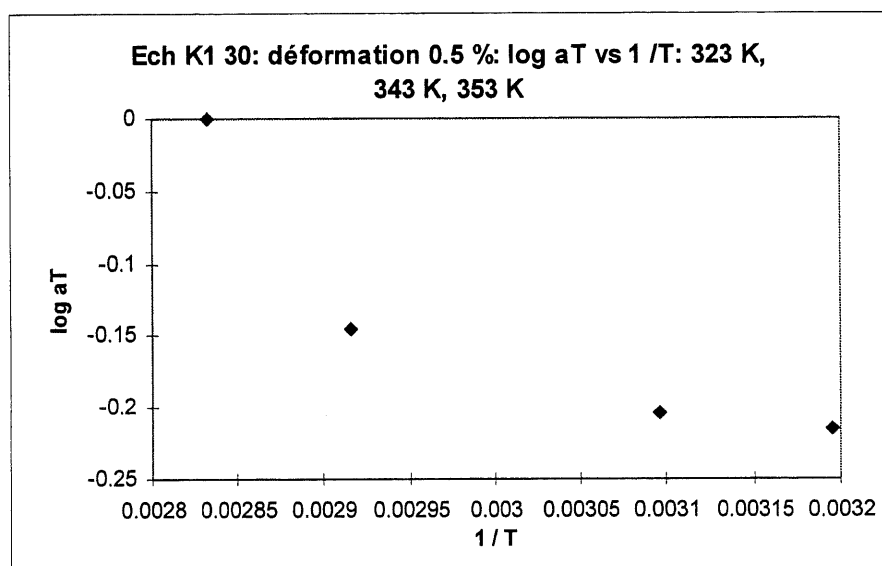
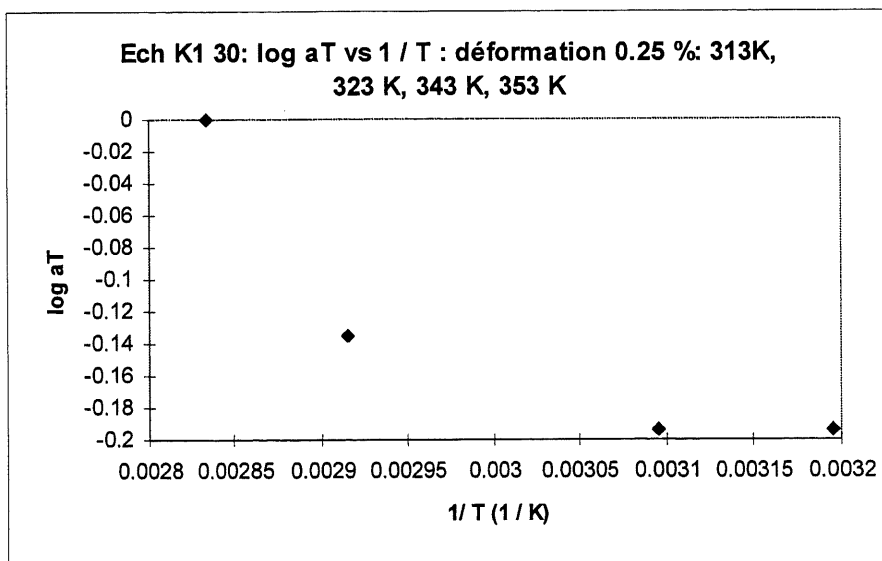
$$\Delta H = f(\varepsilon_i), V^* = f(\varepsilon_i), (\Delta H - \sigma V^*) = f(\varepsilon_i)$$

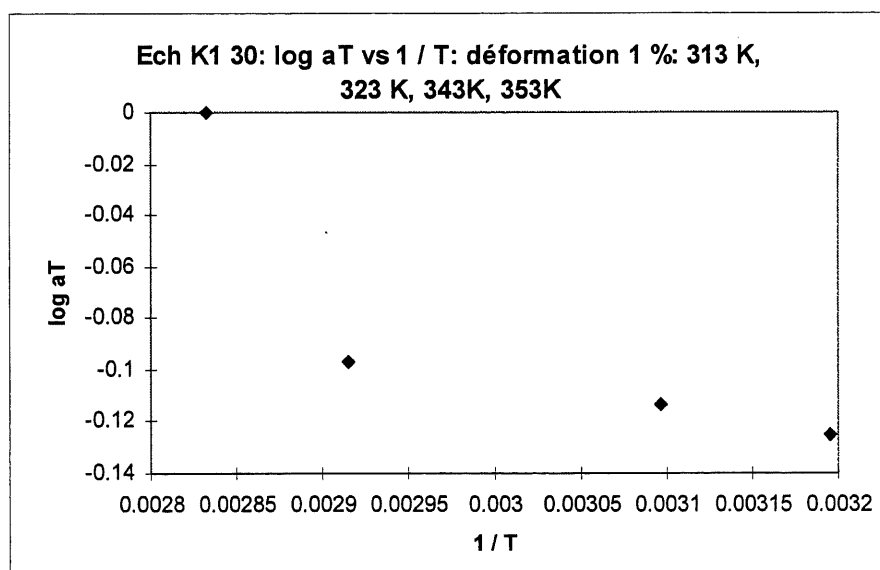
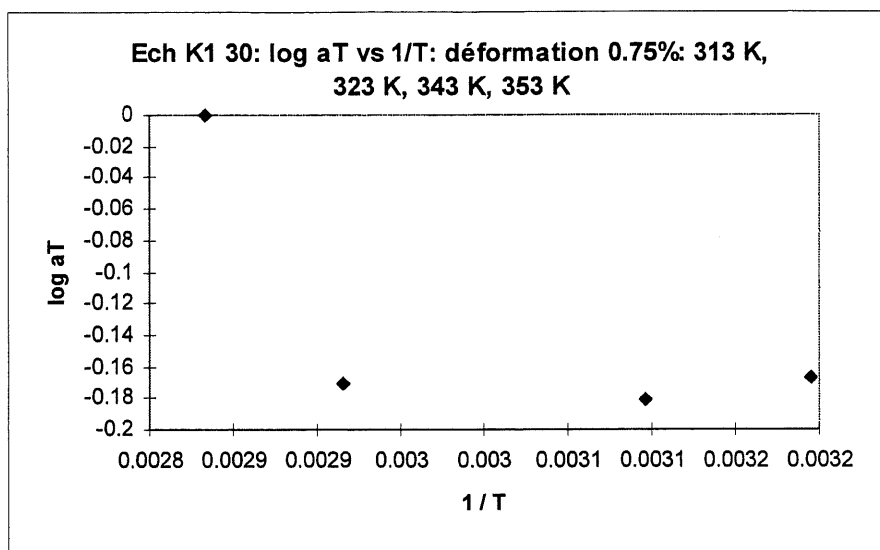






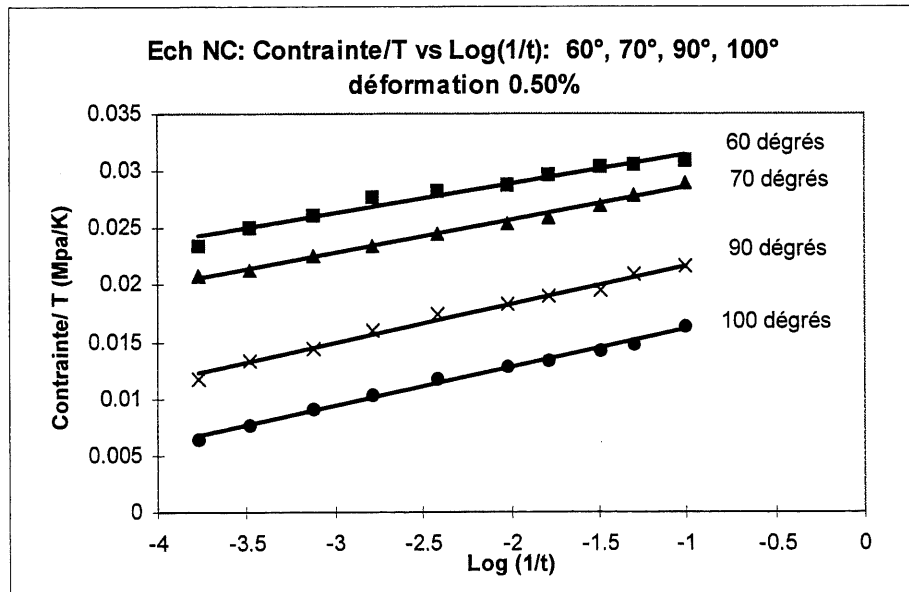
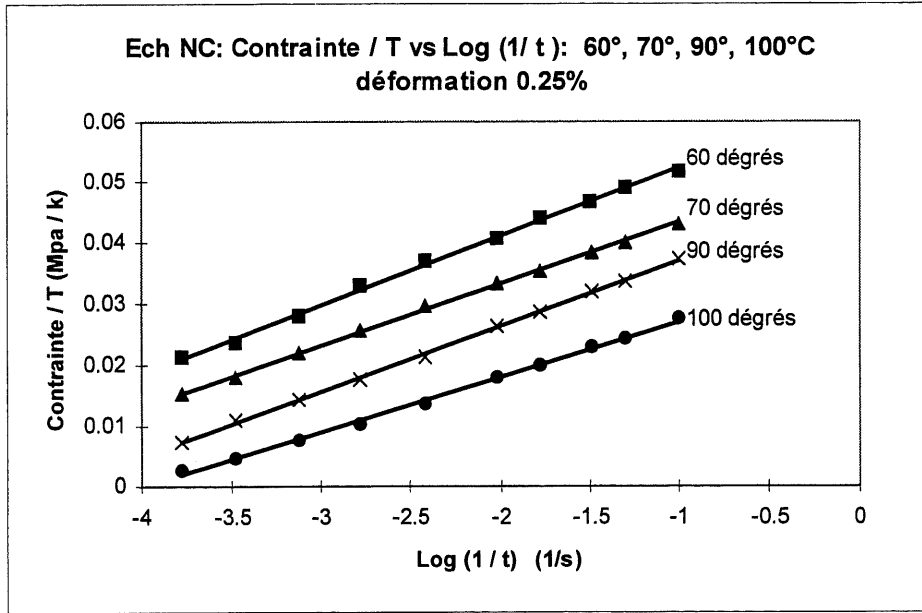


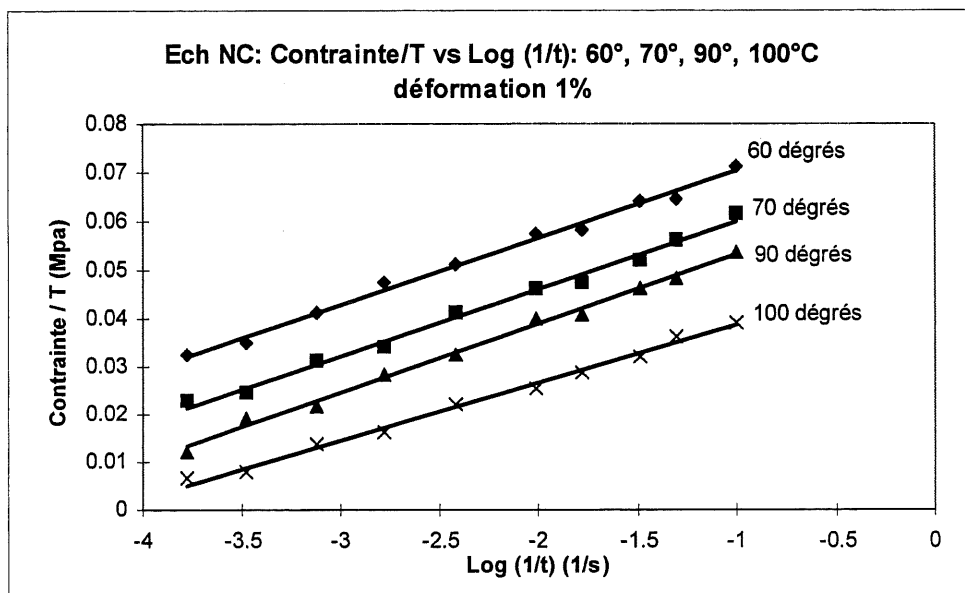
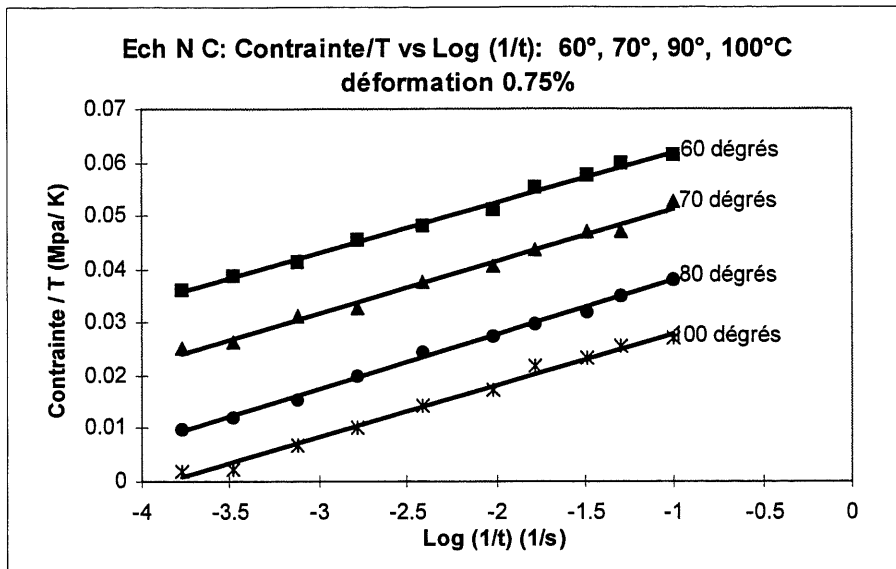




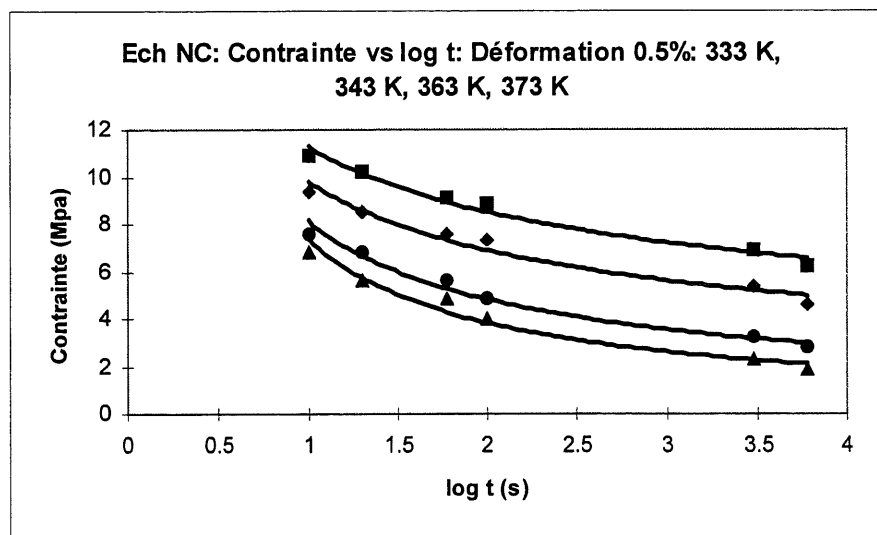
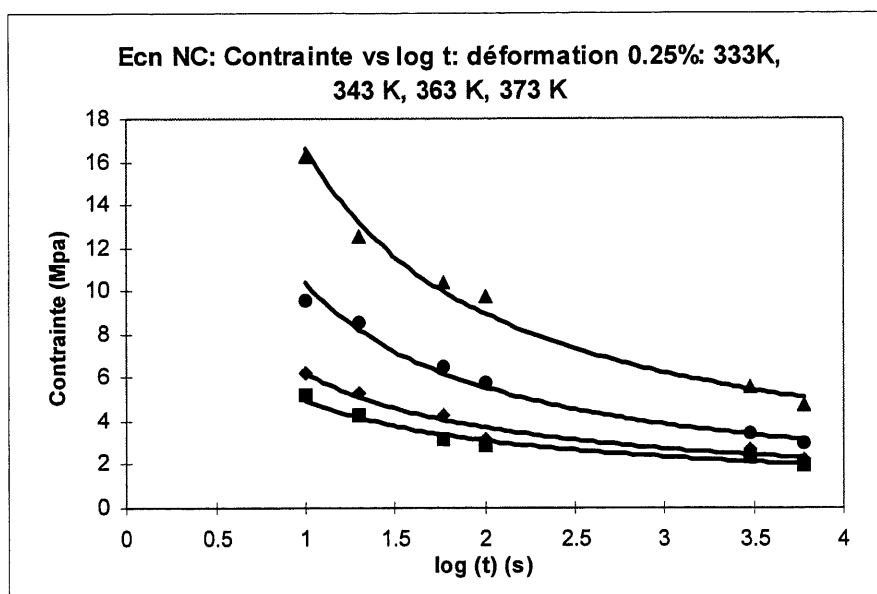
*Echantillon NC:  $\sigma/T = f(\log t)$ ,  $\sigma = f(\log t)$ ,  $\log aT = f(1/T)$ ,*

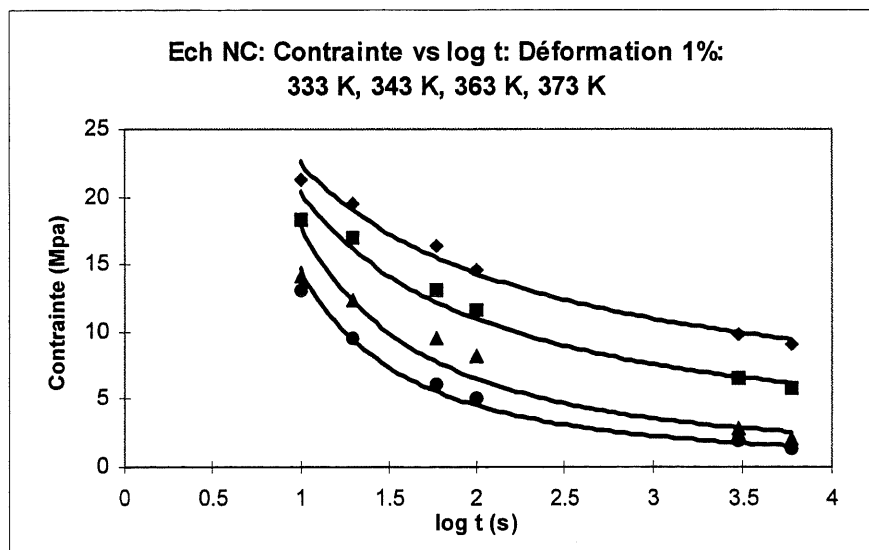
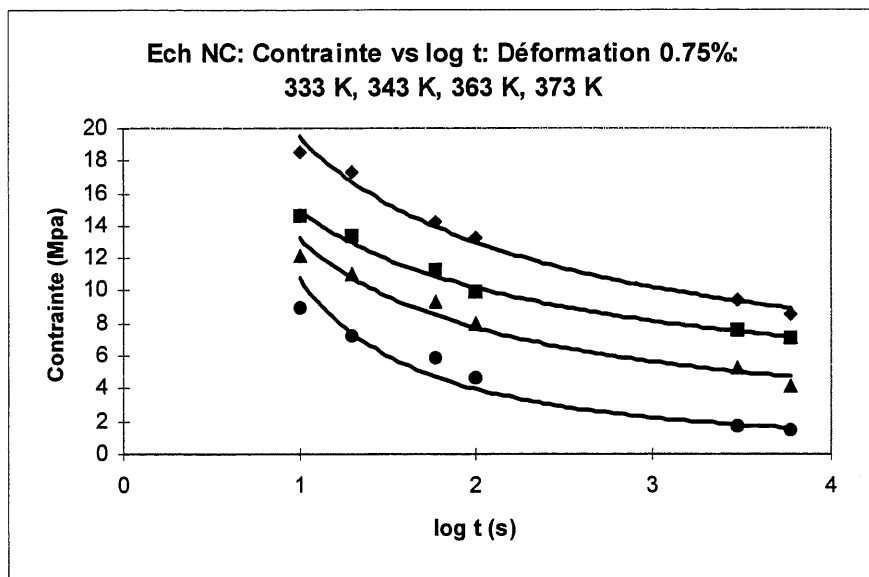
$$\Delta H = f(\varepsilon_i), V^* = f(\varepsilon_i), (\Delta H - \sigma V^*) = f(\varepsilon_i)$$

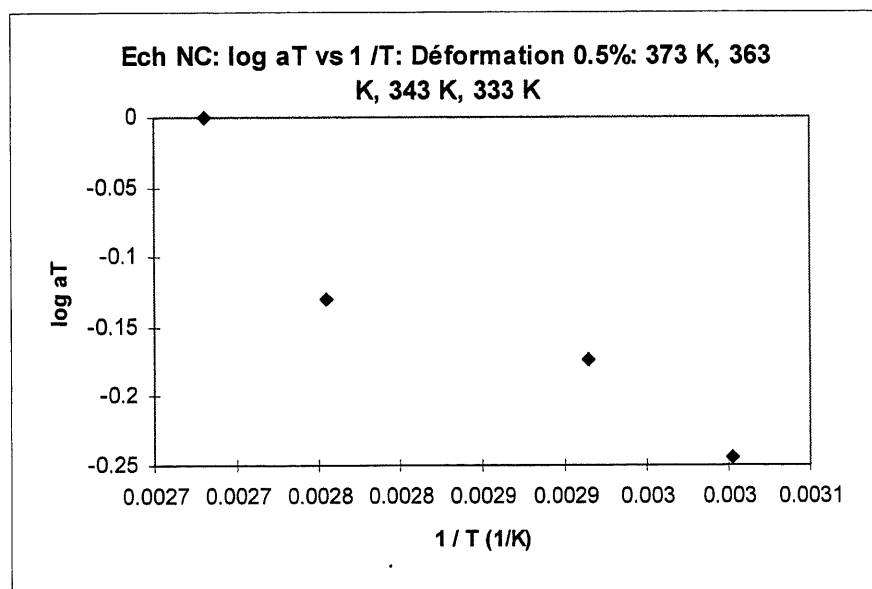
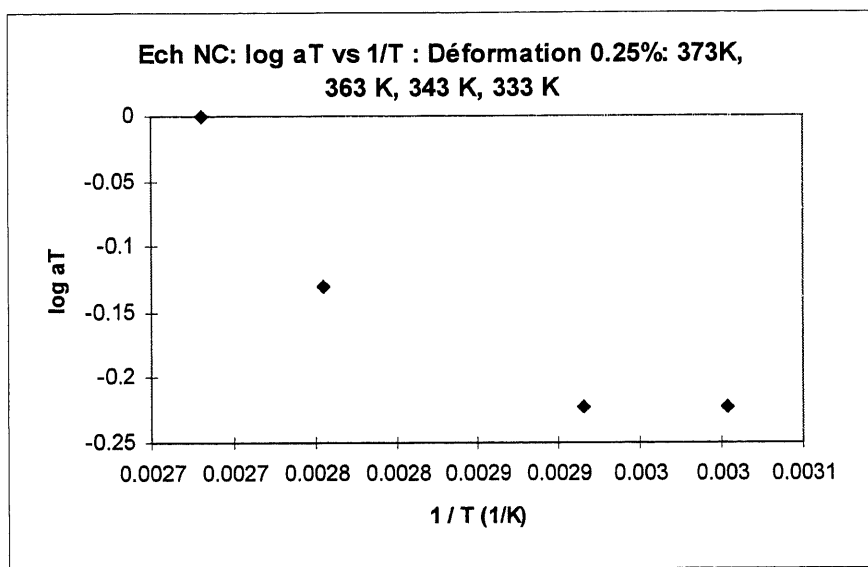


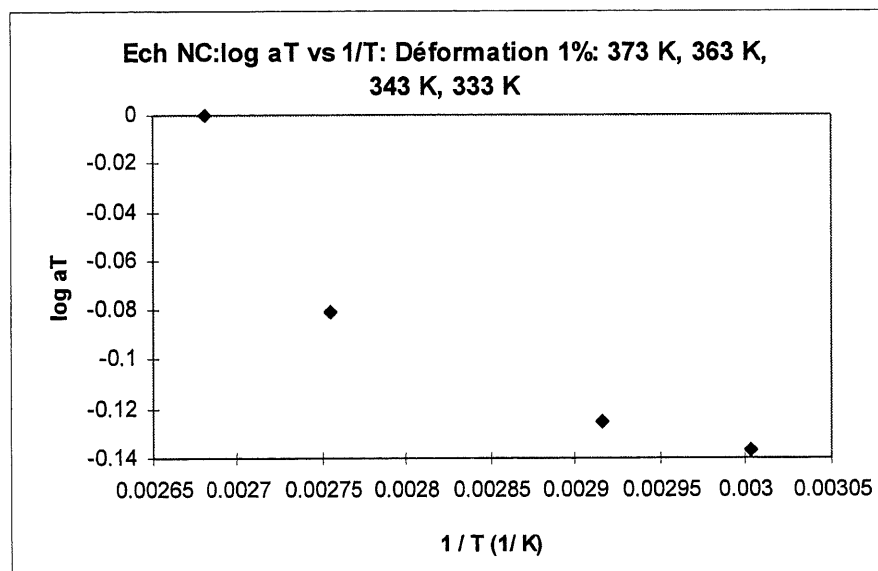
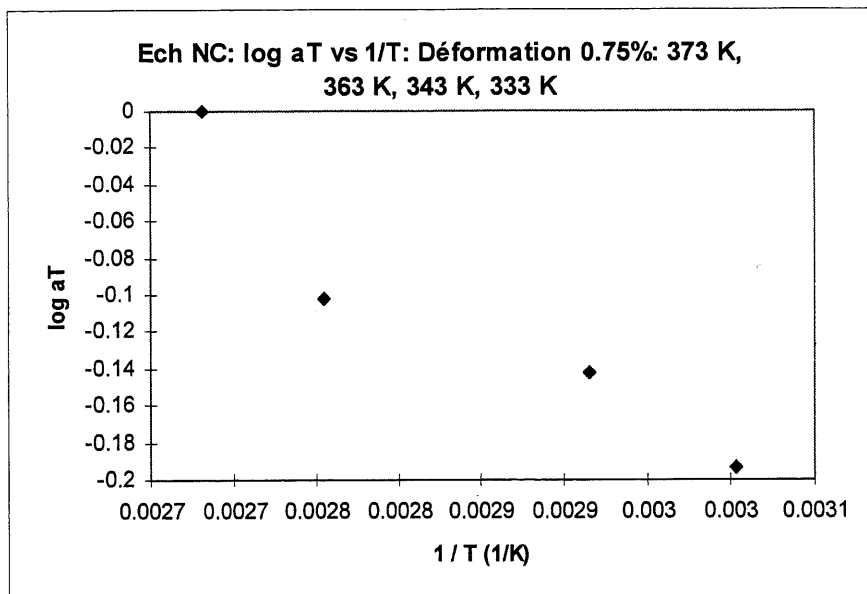






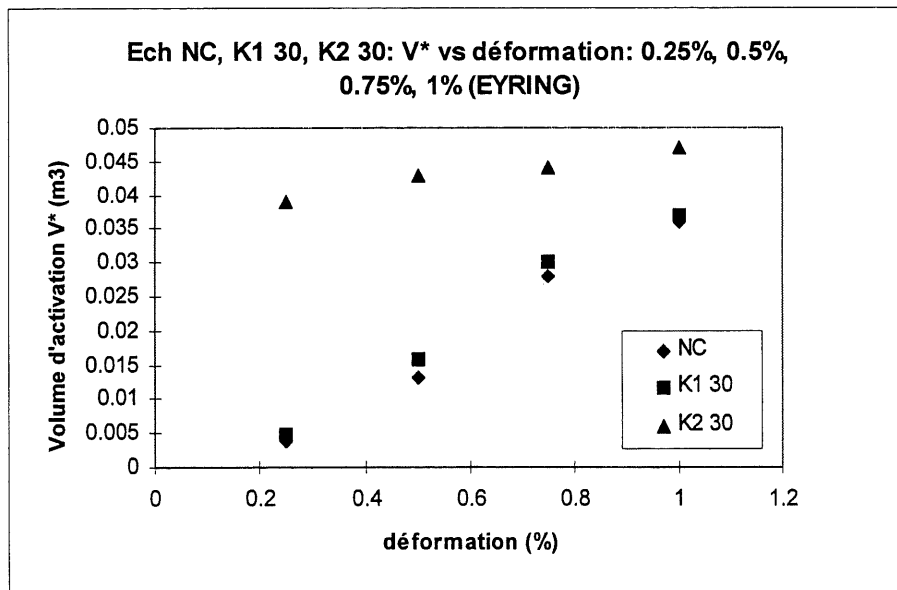
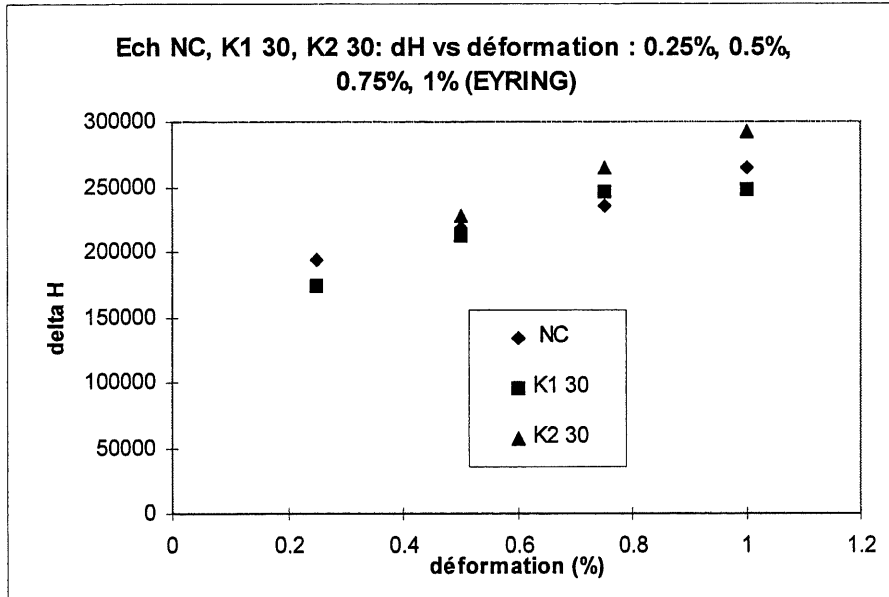


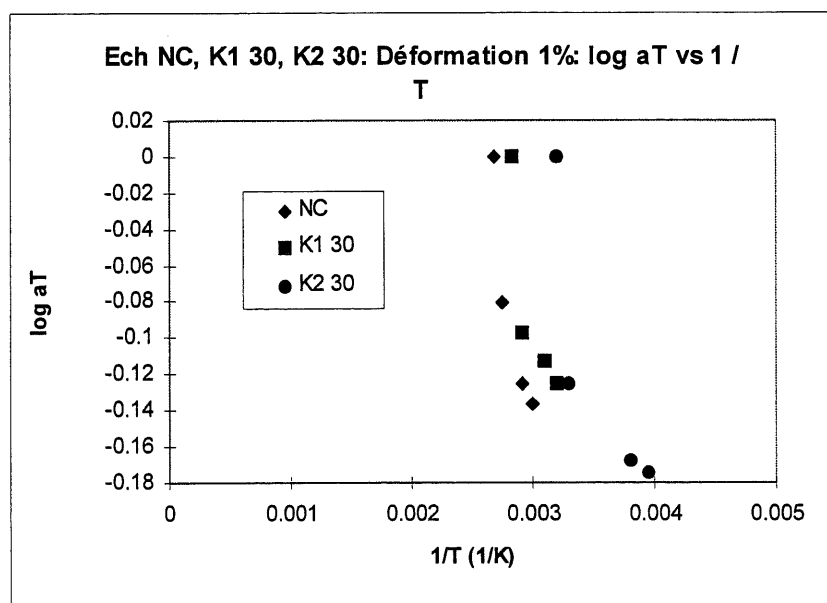
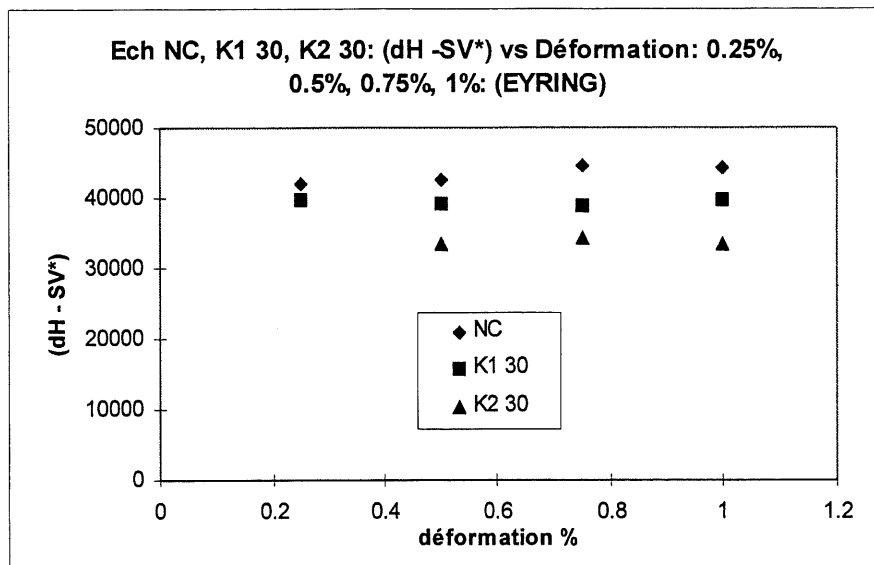


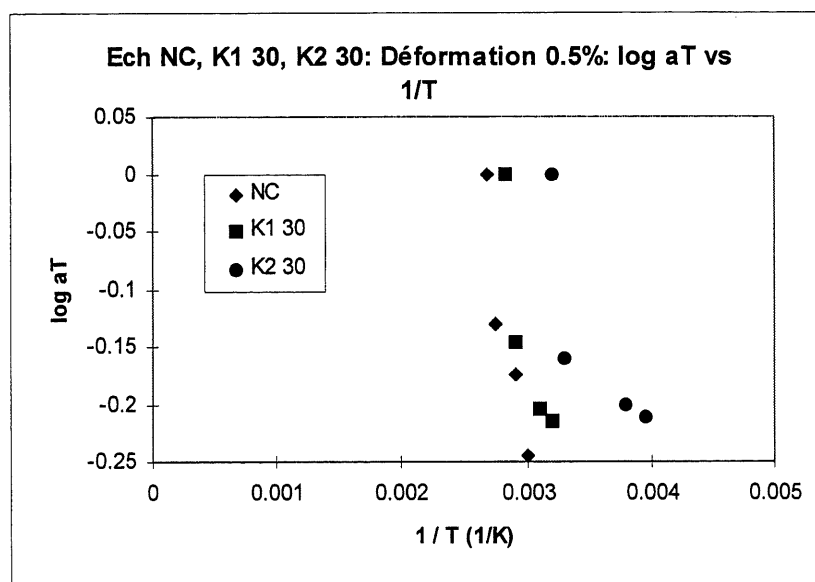
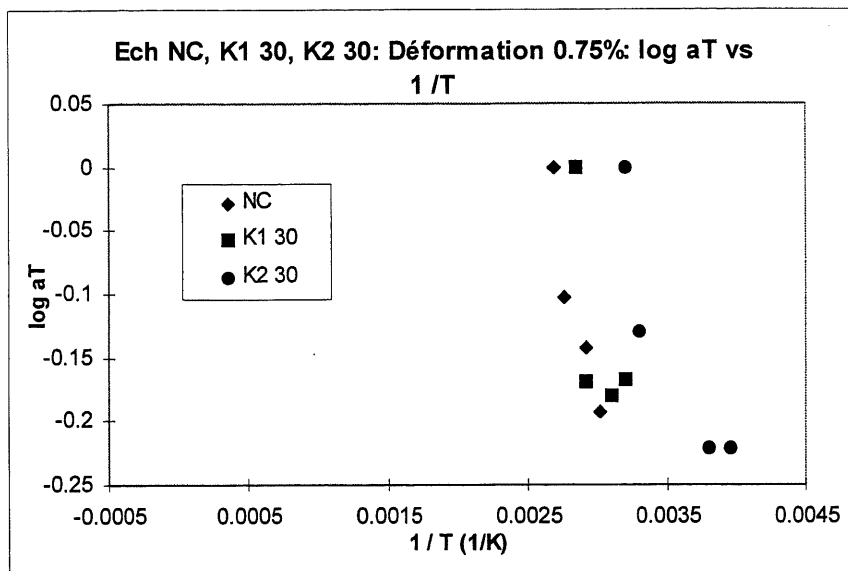


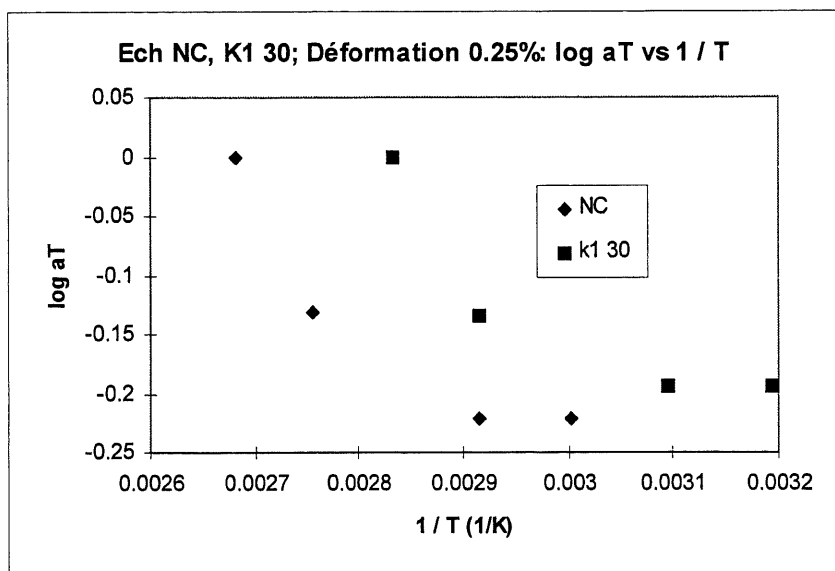
*Echantillon NC, K1 30, K2 30:  $\log aT = f(1/T)$ ,*

*$\Delta H = f(\varepsilon_i)$ ,  $V^* = f(\varepsilon_i)$ ,  $(\Delta H - \sigma V^*) = f(\varepsilon_i)$*



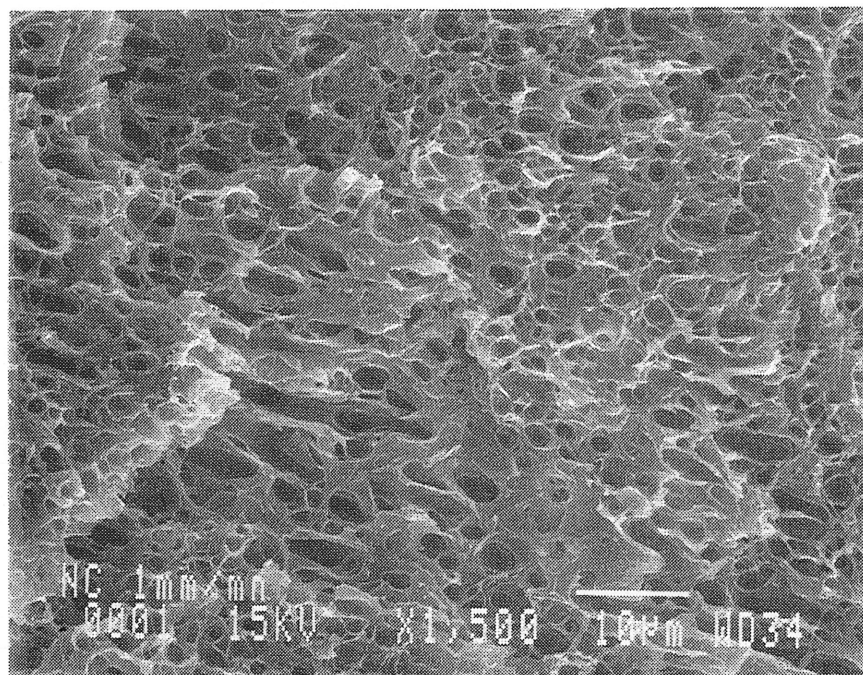




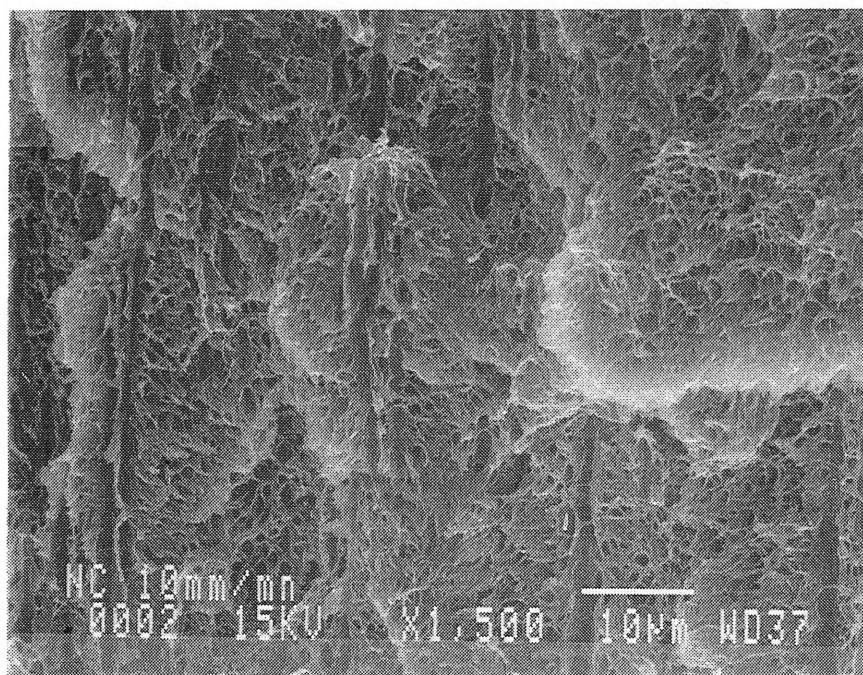




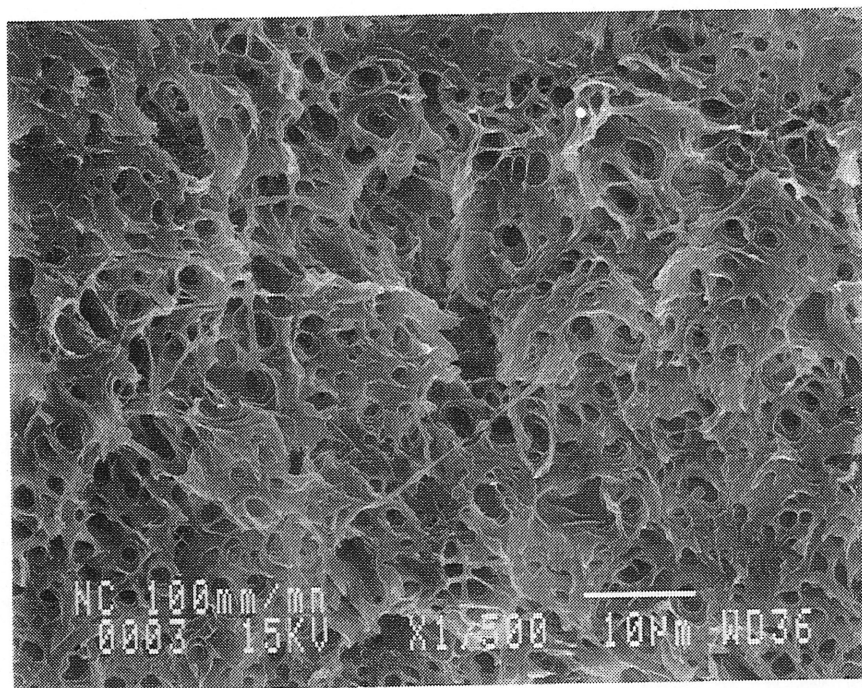
a/



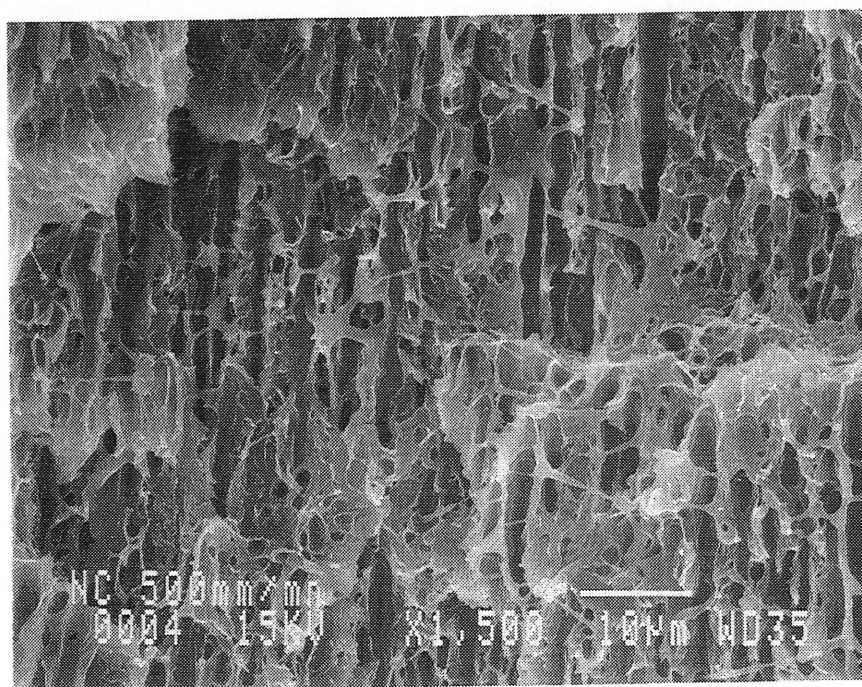
b/



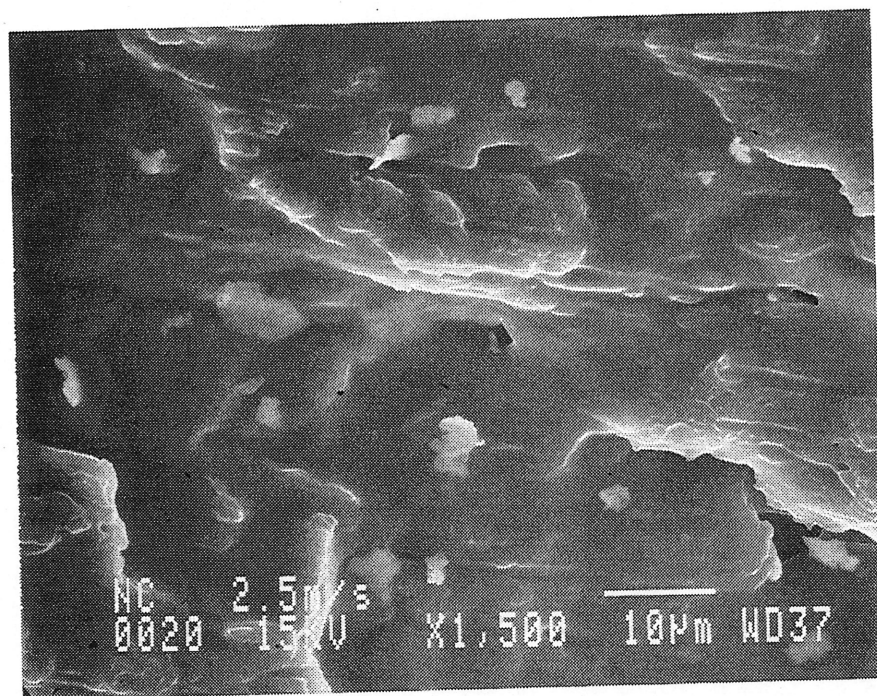
c/



d/

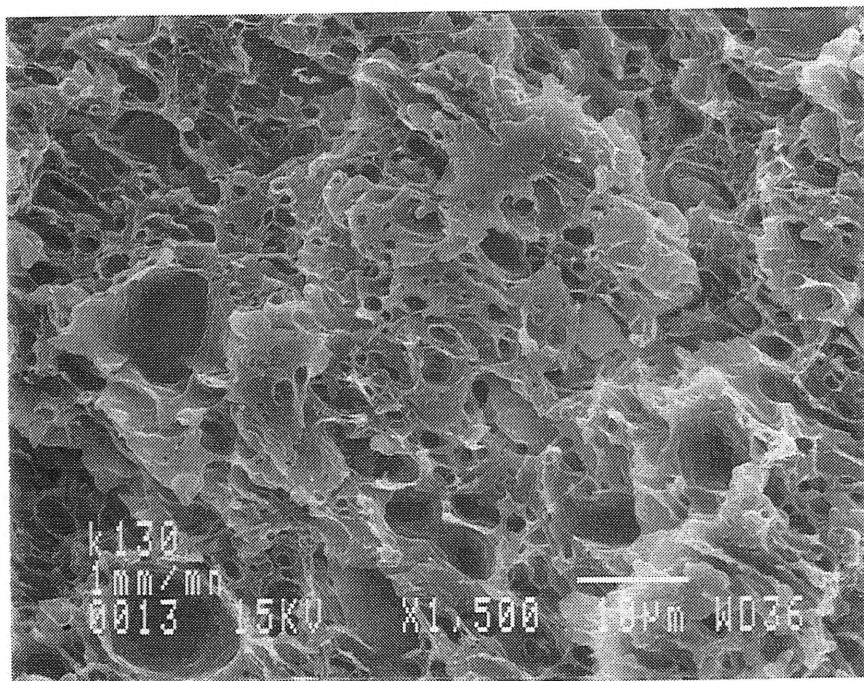


e/

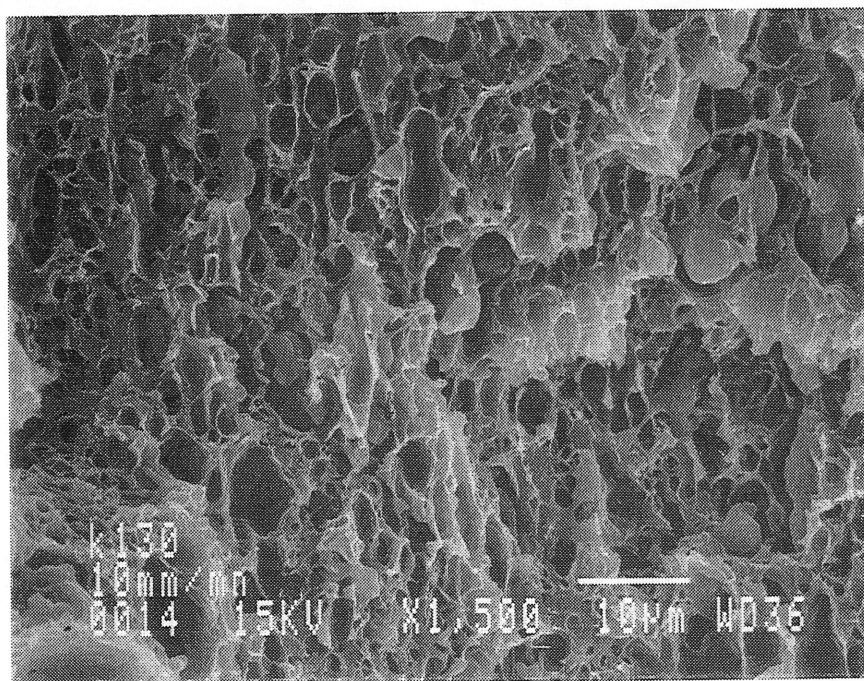




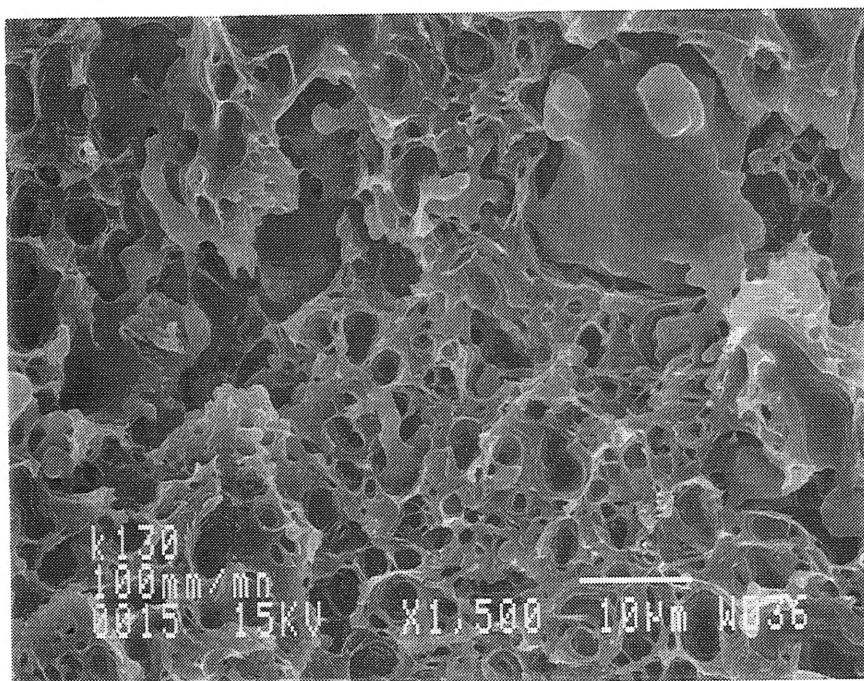
f



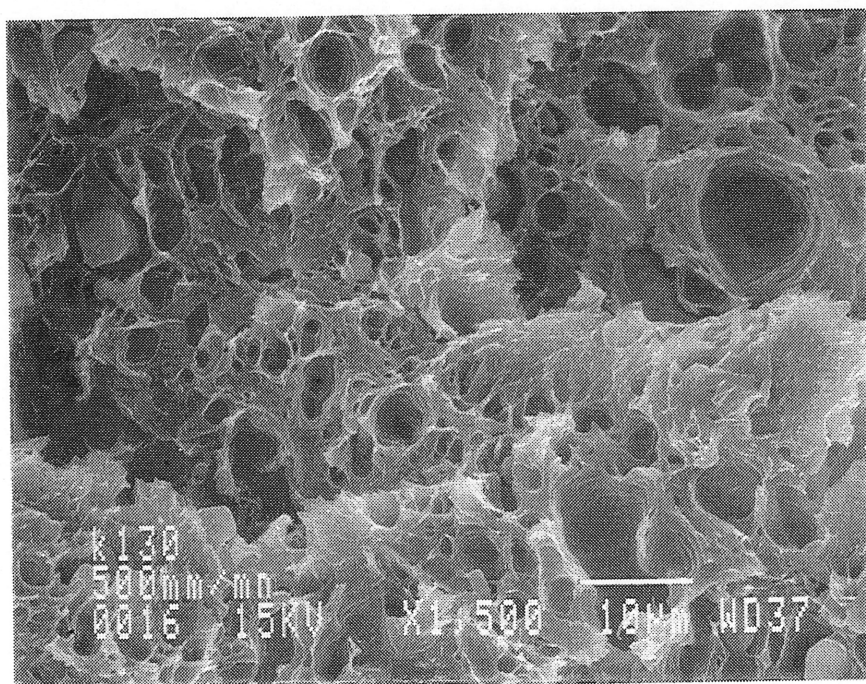
g/



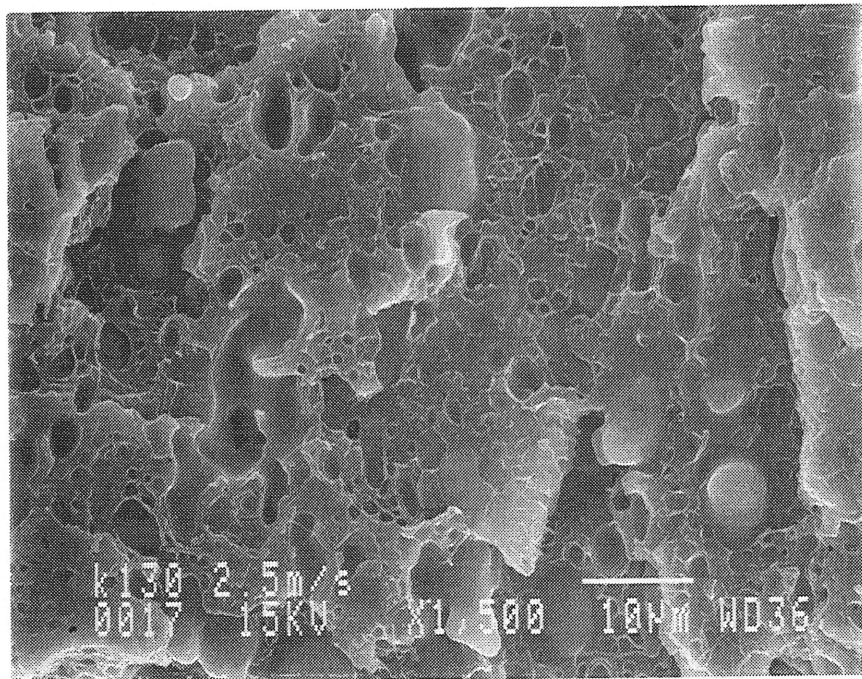
h/



i/

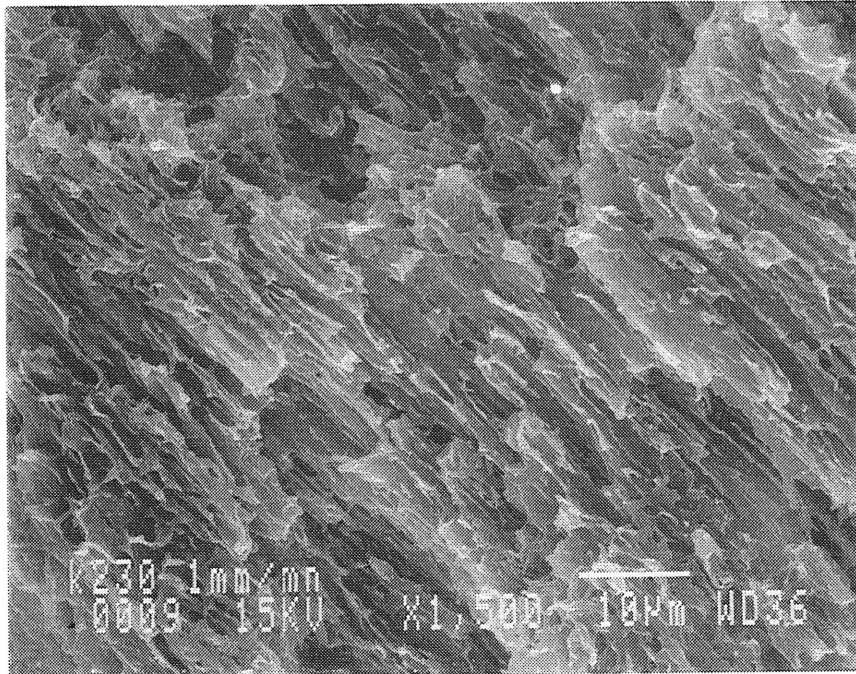


8/

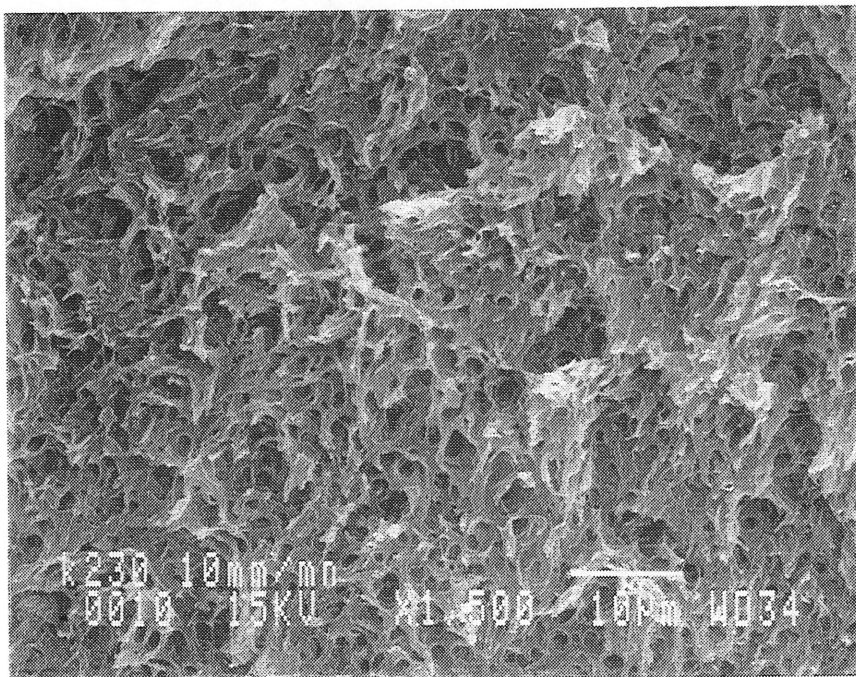




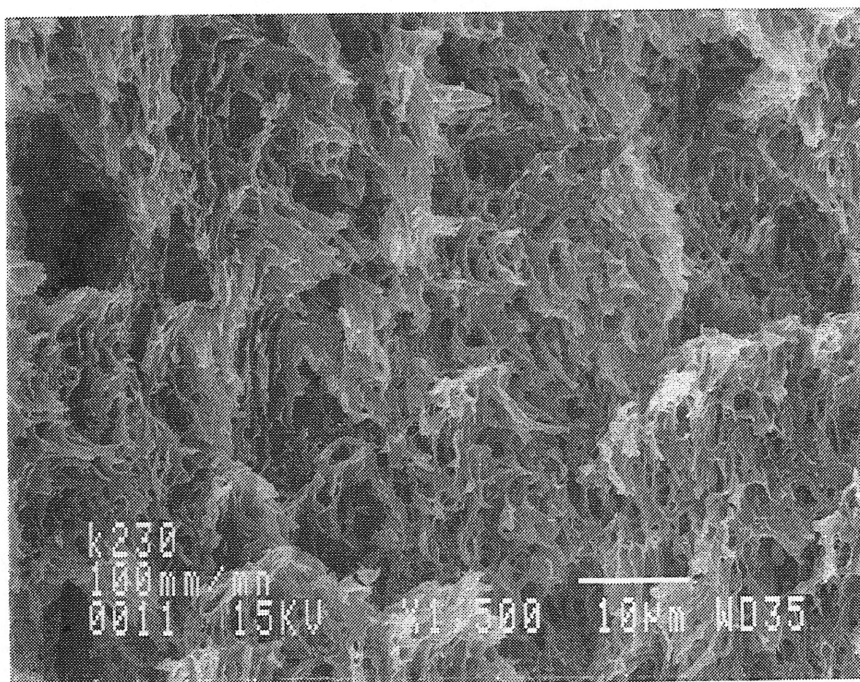
h/



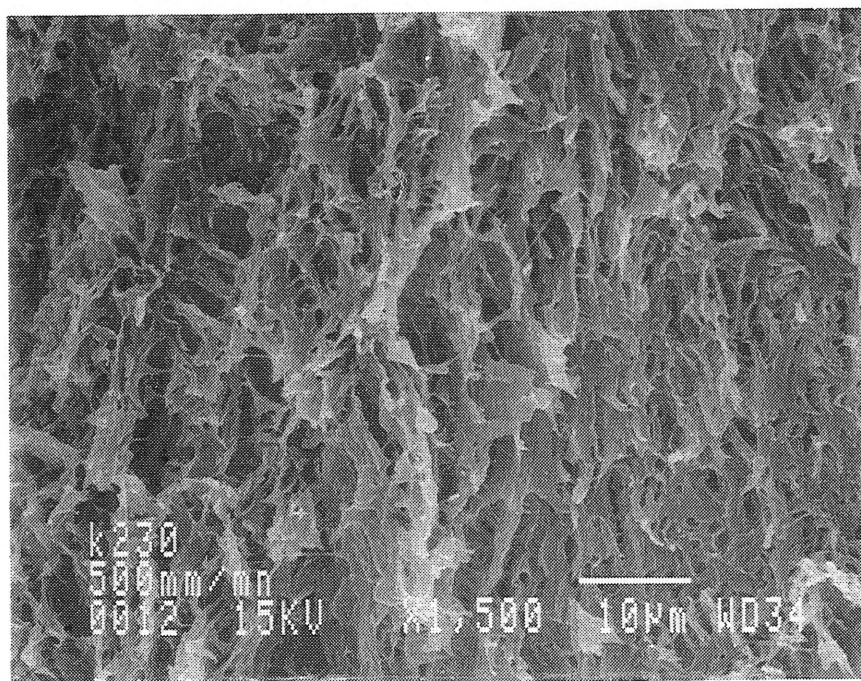
h/



m/

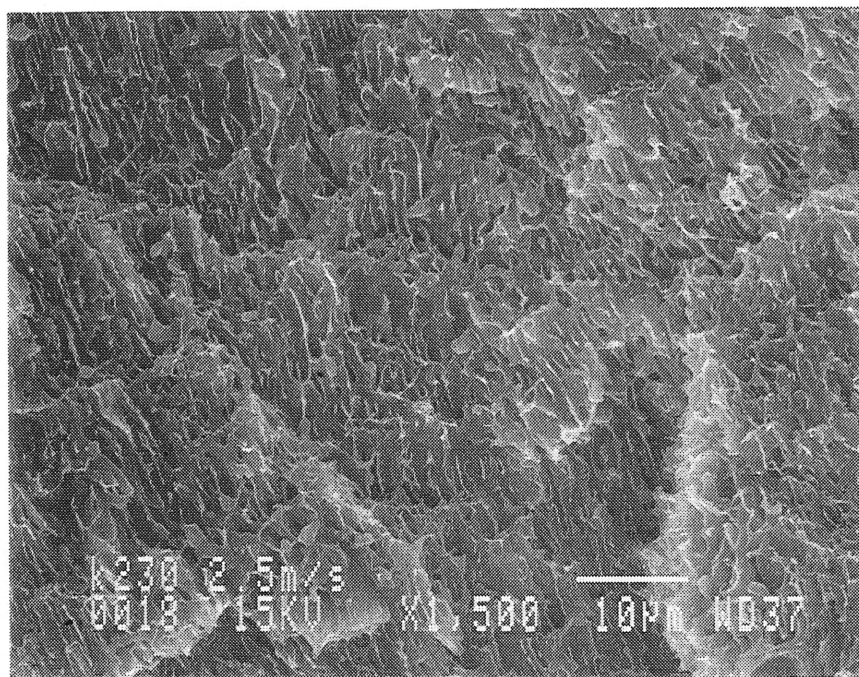


n/





0/



## 5. BIBLIOGRAPHIE

- [1] Bucknall, C.B., *Toughened Plastics*, Applied Science Publishers l.t.d. (1977).
- [2] Hobbs S. Y., Bopp, R.C. and Watkins, V.H., *Toughened Nylon Resins*. Polymer Engineering and Science, vol.23, n°7, May (1983).
- [3] Turner, C.E., Materials Science Engineering, vol.11, p.275, (1973).
- [4] PLATI, E. and Williams, J. G., Polymer Engineering and Science, vol.15, n°6, p. 470, (1975).
- [5] VU-KHANH, T. and DECHARTENAY, F.X., Polymer Engineering and Science, vol.25, n°13, p.841, Sept.(1985).
- [6] VU-KHANH, T., Polymer, vol.29, p.1979, Nov.(1988).
- [7] PARIS, P.C., TADA, H., ZAHOOOR, A.and ERNST, H. Elastic-Plastic Fracture: First Symposium , *ASTM STP 668*, 5, (1979).
- [8] Sih, G.C., “ *Handbook of stress Intensity Factors for Researchers and Engineers*” Institue of Fracture and Solids Mechanics, Lehigh University, Bethlehem, PA, (1973).
- [9] Griffith, A.A., *Phil. Trans. Royal Soc.*, (London) A221, p.163 (1921).
- [10] Williams, J.G., Advanced in Polymer Science 27, *Failure in Polymers*, Springer- Verlag New-York (1978).
- [11] ASTM E399-83 *Standard Test Method for Plane-strain: Fracture Toughened of Metallic Materials*, Annual Book of ASTM Standards, vol.03.01. (1983).
- [12] CASIRAGHI, T., CASTIGLIONI, G., RONCHETTI, T., *Fracture Mechanics of Polymers: Critical Evaluation for Linear Elastic Behaviour at High Speed Testing*, Journal of Materials Science, vol. 23, pp459-466, (1988).
- [13] NARISAWA, I., *Fracture and Toughness of Cristalline Polymers Solids*, Polymer Engineering and Science, vol. 27, n°1, (1987).
- [14] VINCENT, P. I., *Impact Tests and Service Perfomance of Thermoplastics*, Plastics Institue Monograph, (1971).
- [15] Williams, J.G., *Fracture Mechanics of Polymers*, Ellis Horwwood, Chichester, (1984).

- [16] Beaumont, P.W.R., Riewald, R.G. and Zweben, C., ASTM STP 568, p.134, (1974).
- [17] Irwin, G. R., Journal of Applied Mechanics, Trans. ASME, vol.24, 361, (1957)
- [18] Irwin, G. R., *Plastic Zone Near a Crack and Fracture Toughness*, Proc. 7<sup>th</sup>. Sagamore Conf., p.IV-63, (1960).
- [19] Dugdale, P.S., J. Mech. Phys. Solids 8, 100 (1960).
- [20] Wu, Sou., *Rubber Toughened Nylons: Impact Fracture Mechanics in Polymer Blend*, Journal of Polymer Science. Polymer Physics Edition, vol. 21, pp. 699-716, (1983).
- [21] Nikpur, K. and Williams, J.G., "An Impact Strength Analysis of Some Rubber-Modified Polystyrenes", *Plastics and Rubbers: Materials and Applications*, (1978).
- [22] NEWMANN, L.V., Williams, J.G., Polymer Engineering and Science, vol.18, p.893, (1978).
- [23] MARCHALL, G.P., Williams, J.G., TURNER, C. E., Journal of Materials Science, vol.8, p.949, (1973).
- [24] BROWN, H. R., 1991 *A Molecular Interpretation of the Toughness of Glassy Polymers*, Macromolecules, 24, 2752-2756.
- [25] TRUSS, R. W., Duckett, R.A. and Ward, I.M., *A Novel Technique for Measuring the Impact Properties of Tough PE*, Pol. Engin.Science, vol.23, n°13, pp.708-712, (1983).
- [26] BIRCH, M.W. and Williams, J.G., *The Effect of Rate on the Impact Fracture Toughness of Polymers*, International Journal of Fracture, vol.14,n°1, p70 Feb. (1978).
- [27] Williams, J.G. and Birch, M.W., *Fracture*, International Fracture Conference part 4, vol.1, p. 501, University of Waterloo, Canada (1977).
- [28] DECHARTENAY, F.X., ROBIN, J.J., VU-KHANH, T., *Fifth International conference on Deformation, Yield and Fracture of Polymers*, 33.1-33.6, Cambridge, England, March 29 April 1, (1982).
- [29] NIKPUR, K., Williams, J.G., *Toughening of Plastics*, p. 21.1, Plastics and Rubber Institue, London, (1978).
- [30] NEWMANN and Williams, J.G., Polymer Engineering and Science, vol.20, p.572,(1980).

- [31] RICE, J.R., Journal of Applied Mechanics, vol. 35, p.379, (1968).
- [32] LANDES, J.D. and BEGLEY, J.A., ASTM STP 560, (1974).
- [33] CHAN, M.K.V. and Williams, J.G., Inter. Journal of fracture, vol.23, p.145, (1983).
- [34] NARISAWA, I. And TAKEMORI, M.T., *Fracture Toughness of Impact Modified Polymers based on J-Integral*, Polymer Engineering and Science, vol.29, n°10, May (1989).
- [35] MAI, Y.W. and COTTRELL, B., *On the Essential Work of Ductile Fracture in Polymers*, International Journal of Fracture, vol.32, pp.105-125, (1986).
- [36] MAI, Y.W. and COTTRELL, B., Horlyck, r. AND Vigna F., *The Essential Work of Plane Stress Ductile Fracture of Linear Polyethylenes*, Poly.Eng. and Science, vol.27, n°11, June (1987).
- [37] VU-KHANH, T., Communication privée.
- [38] SALEEMI,A.S. and NAIRN, J.A., *The Plane-Strain Essential Work of Fracture as a Measure of the Fracture Toughness of Ductile Polymers*, Polymer Engineering and Science, vol.30, n°4, Feb. (1990).
- [39] HASHEMI, S., Williams, J.G., *Single and Multiple-specimen R-Curve Method for J<sub>Ic</sub> Determination of Toughened Nylons*, Journal of Materials and Science, vol.26, pp.621-630, (1991).
- [40] Adams, G.C., Bender, R.G., Crouch, B.A. and Williams J.G., *Impact Fracture Toughness Tests on Polymers*, Polymer Engineering and Science, vol.30, n°4, p.241, Feb. (1990).
- [41] Williams, J.G. *The analysis of Dynamic Fracture Using Lumped Mass-spring*, International Journal of Fracture, vol.33,pp.45-59 (1987).
- [42] Kausch, H.H., *Polymer Fracture, Polymers/Properties and Applications 2*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, (1978).
- [43] Broek, D., *Elementary Engineering Fracture Mechanics*, Martinus Nijhoff Publishers, (1982).
- [44] Gothan, K. V. and Scrutton, I. N., Polymer, vol.19, p.341, (1978).
- [45] Hobbs, Y. S., and Dekkers, M.E.J., *Ductile Tearing Instability in Some Engineering Thermoplastics Blends*, Polymer Engineering and Science, vol.27, n°15, Août (1987).

- [46] Prabhat, K. and Donovan, J.A., *Tearing Instability in Polypropylène*, vol.26, p.1962, (1985).
- [47] Narisawa, I. And Takimori, M.T., *Unstable Fracture of Rubber-Toughened Polymers*, Polymer Engineering and Science, vol.28, n°22, p.1462, Nov. (1988).
- [48] Döll, W., *Kinetics of Crack Tip Craze and Science Zone before and during Fracture*, Polymer Engineering and Science, vol.24, n°10, July (1984).
- [49] Williams, J.G. and Crouch, B.A., *Thermal Crack Tip Blunting in High Speed Fracture of Polymers*, Sixth International Conference Deformation, Yield and Fracture of Polymers, 1-4 April, (1985).
- [50] Lee, L. H., Mandell, J. F. and McGarry, F.J., *Fracture Toughness and Crack Instability in Tough Polymers under Plane Strain Conditions*, Polymer Engineering and Science, vol.27, n°15, Aug. (1987).
- [51] Yee, A. F. and Sue, H.J., *Failure Mechanisms in Alloy of Polyamide6,6/Polyethylène oxide Under Severe Conditions*, Journal of Materials Science, vol.26, pp.3449-3456, (1991).
- [52] Kinloch, A. J., Shaw, S.J., Tod, D.A. and Hinston, D.L., Polymer, vol.24, p.1341, (1983).
- [53] Buchnall, C. B., Patricia, S. H., Andrea, L., *Rubber Toughening of Plastics, Part 12: Deformation Mechanisms in Toughened Nylons 6,6*, Journal of Materials Science, vol. 16, pp. 2255-2261, (1989).
- [54] Ramsteiner, F. and Heckmann, W., *Mode of Deformation in Rubber-Modified Polyamides*, Polymer Communications, vol.26, p.199, July (1985).
- [55] Bucknall, C.B. and Marchetti, A., *A Novel hysteresis Test for Studying Crazing and Shear Yielding in Rubber-Toughened Polymer*, Polymer Engineering and Science, vol.24, n°8, Mid-June (1984).
- [56] Garg, A. C., Mai, Y. W., *Failure Mechanisms in Toughened Epoxy Resins-a Reviews*, Composites Science and Technology, vol.31, pp.179-223 (1988).
- [57] Sunderland, P., Kausch, H.H., Schmid, E. and Arber, W., *The Application of Fracture Mechanics to the Impact behaviour of Rubber-toughened Polyamides*, Makromol. Chem., Macromol. Symposium, vol.16, pp.365-378, (1988).
- [58] Borggreve, R.J.M., Gaymans, R. J., Schuijjer, J. and Housz, I., *Brittle-Tough Transition in Nylon Rubber Blends: Effect of Rubber Concentration and Particle Size*, Polymer, vol.28, Aug. (1987).

- [59] Hobbs, S. Y., Bopp, R. C. and Watkins, V. H., *Toughened Nylons Resins*, Polymer Engineering and Science, vol.23, n°7, May (1983).
- [60] Fenelon, P. J. and Wilson, J. R., *20-Evaluating Mechanisms of Brittleness in Impact Thermoplastics*, Symposium ( Toughness and Brittleness of Plastics), 168<sup>th</sup> meeting, Advanced in Chemistry Series 154, (1976).
- [61] Bowdoen, P. B. and Oxborough, R. J., *Effect of Hydrostatic Pressure on the Fibre-matrix Bond in Stell-resine Model Composite*, Phil. Mag., vol.28, p.547, (1973).
- [62] Sternstein, S.S. and Ongchin, L., ACS Polymer Preprints, vol.10, n°2, p.1117, (1969).
- [63] Borggreve, R.J.M., Gaymans, R. J. AND Schuijjer, J., *Impact Behaviour of Nylon-Rubber Blend. Influence of the Mechanical Properties of the Elastomer Polymer*, vol.30, p.71, (1989).
- [64] Buchnall, C. B., *Brittle-Tough Transition Temperature in Impact Tests on Rubber-Toughened Plastics*, Makromol. Chem., Macromol. Symp., vol.16, pp.209-224, (1988).
- [65] Bucknall, C. B., *Fracture Resistance in Rubber-Tough Polymers*, Makromol. Chem., Macromol. Symp., vol.38, pp. 1-15, (1990).
- [66] Wu, Sou., *Phase Structure and Adhesion in Polymer: A Criterion for Rubber Toughening*, Polymer, vol.26, p.1855, (1985).
- [67] Borggreve, R.J.M., Gaymans, R. J. and Lutter, A. R., *Influence of Structure on the Impact Behaviour of Nylon- Rubber blends*, Makromol. Chem. Macromol. Symp. Vol.16, pp.195-207, (1988).
- [68] Wu, Sou., *A Generalized Criterion for rubber Toughening: The Critical Matrix Ligament Thickness*, Journal of Applied Polymer Science, vol.35, pp.549-561, (1988).
- [69] Vincent, P. I., *The Tough-Brittle Transition in Thermoplastics*, Polymer, vol.1, p.425, (1960).
- [70] Johnson, F. A., Radon, J.C., National Physics Science, 239, Oct. (1978).
- [71] Marshall, G.P., Coutts, L. H., Williams, J. G., Journal of Material Science, vol.9, pp.1409-1419, (1974).
- [72] Jang, B. Z., Uhlmann, D. R. and Vander Sande, J.B., *Ductile-Brittle Transition in Polymers*. Journal of Applied Polymer Science, vol.29, pp.3409-3420, (1984).

- [73] Epstein. B. N. et Adams, D. C., *Mechanical Properties of Toughened Nylon*, Toughened of Plastics II, SPE Regional Technical papers, The cycle Progress, Athens, OH, USA, p. 10/6, 2-4 July (1985).
- [74] Matsushige, K., Radcliffe, S. V. and Baer, E., *The Pressure and Temperature Effects on Brittle to Ductile Transition in PS and PMMA* Journal of Polymer Science, vol.20, p.1853, (1976).
- [75] ASTM D256-90b, *Standard Test Methods for Impact Resistance of Plastics and Electrical Insulating Materials*, Annual Book of ASTM Standards, vol. 08.01 (1991).
- [76] Huang, D.D., *Fracture-Toughness Testing of Tough Materials, in Rubber Toughened Plastics*, Advances in Chemistry Series, 222, C.K. Review edition, American Chemical Soc., Washington D.C., p.119, (1989).
- [77] Huang, D.D., American Chem. Soc., Polymer Preprints, vol.29, p.159, (1988).
- [78] Williams, J.G. and Adams, G.C., Inter. Journal of Fracture, vol.33, p.209 (1987).
- [79] Saatkamp, T. and Hartwing, G. *Fracture Energy of Polymers at Low Temperatures, Cryogenics*, vol.31, p.234, Avril (1991).
- [80] Cigana et al, Macromolécules, 30, 4163, 1997
- [81] Char, K., Brown, H.R., Deline, V. R. Macromolecules 1994, 27, 1774.
- [82] P.I. Vincent, Polymer, 15, 11 (1974).
- [84] J. Heifboer, J. Polym. Sci., C16, 3755 (1968).
- [85] R. F. Boyer, Polym. Eng. Sci., 8, 161 (1968).
- [86] S. G. Turley and H. Keskkula, Polymer, 15, 111 (1974).
- [87] B. Hartmann and G. F. Lee, J. Appl. Polym. Sci., 23, 3639 (1979).
- [88] C. B. Bucknall, Makromol. Chem., Macromol. Symp., 16, 209 (1988).
- [89] N. G. McCrum, C. P. Buckley, C. P. Bucknall, *Principles of Polymer Engineering*, Oxford Science Publications , (1988).
- [90] Serpe, G., Jarrin, J. et Dawans, F., *1990 Morphology- Processing Relationships in Polyethylene-Polyamide Blends*, Polym. Eng.Sci., 30, 9, 553-565.